N° d'ordre : 133 I D

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Louis RIGO
INGÉNIEUR E. N. S. C. S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MOLYBDATES DE CALCIUM

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 29 Juin 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BYE . . . . . Président

R. ROHMER
J. P. SCHWING } Examinateurs

N° d'ordre : 133 I D

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Louis RIGO
INGÉNIEUR E. N. S. C. S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MOLYBDATES DE CALCIUM

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 29 Juin 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BYE . . . . . Président

R. ROHMER
J. P. SCHWING } Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur G.MILLOT

Doyens honoraires: A.DANJON, A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE.

Professeurs honoraires: Ed.BAUER, P.de BEAUCHAMP, R.BONNET
L. BOUNOURE, H.CARTAN, G.CERF, Cl.CHABAUTY, A.CHRETIEN,
A. DANJON, J.DENY, CH. EHRESMANN, M.FRECHET, H. GAULT,
L. HACKSPILL, A.HEE, R.ROCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE,
P. L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L. NEEL, H.OLLIVIER, G.RIBAUD
Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, Et.WOLFF, J. Yvon.

Professeurs:

H.WEISS.....	T.	Physicochimie des Hydrocarbures
G.HUGEL.....	T.	Chimie du Pétrole
H.J. MARESQUELLE...	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
L.BOISSELET.....	T.	Chimie analytique du Pétrole
A.MAILLARD.....	T.T.P.	Chimie
S.GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN.....	T.T.P.	Mécanique des fluides
J.BYE.....	T.	Chimie minérale et Chimie physique
R.LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Melle PEREY M.....	T.	Chimie nucléaire
Ph.PLUVINAGE.....	T.	Physique expérimentale
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physique générale
J.L.KOSZUL.....	T.	Topologie
P. CUER.....	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G.MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Melle GILLET S.....	T.T.P.	Paléontologie
Melle GAGNIEU A....	T.T.P.	Botanique
R. THOM.....	T.	Analyse supérieure
S. NIKITINE.....	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	P.s.C.	Chimie biologique
J. BRENET.....	T.T.P.	Chimie Physique

./.

G. OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
Fr.STEPHAN.....	P.s.C.	Zoologie
Cl.LEVI.....	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF.....	T.T.P.	Physique
M. BERGER.....	T.T.P.	Mathématiques
J. FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG.....	T.	Physique
J.P. LONGCHAMP.....	P.s.C.	Physique
J. BOSCHER.....	P.s.C.	Mécanique des Fluides
A. DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET.....	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER.....	P.S.C.	Physique
A. ROCHE.....	P.s.C.	Physique du Globe
L. HIRTH.....	T.	Microbiologie
J. YOCOOZ.....	T.	Physique théorique
A. SIGOT.....	P.s.C.	Zoologie
J. COGNE.....	P.s.C.	Géologie
A. FUCHS.....	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN.....	P.s.C.	Physique
P. MIALHE.....	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL.....	T.	Chimie biologique

Maîtres de Conférences :

J. PARROD	Chimie
R. WEY.....	Chimie
J. WUCHER.....	Physique
Mme D. MAGNAC.....	Physique
Mme M. BRINI.....	Chimie
M. DAUNE.....	Physique
J.P. ADLOFF.....	Chimie nucléaire
J. GREMILLARD.....	Mathématiques
G. PERNY.....	Physique
J. LEVISALLES.....	Chimie
D. BERNARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
R. BARO.....	Physique
G. LAPRAZ	Botanique
H. DANAN	Physique
M. ZISMAN	Mathématiques
E. DANIEL	Physique
F. NORGUET	Mathématiques
P. CHEVALLIER.....	Physique
J. LERAY	Physique
H. DURANTON.....	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. CARTIER	Mathématiques
J.P. SCHWING	Chimie
M. SIESKIND	Physique
G. MONSONEGO	Physique mathématique
P. GABRIEL	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A Monsieur le Professeur

Jean BYE

En témoignage de
profonde gratitude.

A mes parents

et frères et soeurs

Témoignage d'affection
et de reconnaissance.

A ma femme

et mes enfants

En témoignage de ma
profonde affection.

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de Chimie Minérale et de Chimie-Physique de la FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG sous la Direction de Monsieur le Professeur Jean BYE.

==========

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma très vive reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans ses laboratoires et pour la constante sollicitude avec laquelle il m'a guidé dans ces recherches.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur H. FORESTIER, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, qui a bien voulu mettre à ma disposition les installations de Rayons X du Centre d'Etudes des Structures et à Mademoiselle J. BOISSIER, assistante au même laboratoire, qui a eu l'amabilité d'étudier certains molybdates au microscope électronique.

Je suis reconnaissant à Messieurs HOFFER et WECHSLER, pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de ce travail.

Que Messieurs les Professeurs R. ROHMER et J.P. SCHWING, Membres du Jury, veuillent bien accepter ici mes remerciements les plus respectueux.

INTRODUCTION

Le but de ce travail a été de prolonger l'étude systématique des équilibres solides-liquides des molybdates en solution aqueuse, commencée par J. BYE (1) avec les molybdates de sodium, poursuivie par G. TELLER (2) avec les molybdates de magnésium, et M.J. WEILL (3) avec les molybdates de pyridine et de pipéridine.

Notre travail a consisté en l'étude du ternaire MoO_3-CaO-H_2O à 25°C. Quelques remarques préliminaires s'imposent :

- La chaux, au contraire de l'hydroxyde de magnésium est une base forte comme la soude, mais le calcium, au contraire du sodium a la valence 2 comme la magnésium.

- La chaux est beaucoup plus soluble que l'hydroxyde de magnésium, mais beaucoup moins que la soude.

On peut donc s'attendre à obtenir des molybdates de calcium assez différents des molybdates de sodium ou de magnésium.

Un autre facteur important va intervenir: la solubilité des molybdates de calcium est très faible et toute l'étude faite sera conditionnée par ce facteur. Il faut encore ajouter à cela la facilité de carbonatation de la chaux.

L'étude sera donc celle des équilibres solides-liquides à 25°C, faisant intervenir des sels de formule générale :

$$x MoO_3 \ , \ y CaO \ , \ z H_2O.$$

Le plan du travail sera le suivant :

Chapitre I - Mise au point des méthodes de dosage de MoO_3 et de CaO.

" II - Préparation des différents molybdates de calcium

" III - Méthode d'établissement du diagramme ternaire, et résultats expérimentaux pour les différents sels préparés.

" IV - Détermination des degrés d'hydratation des sels : diagramme de Debye-Scherrer, thermogravimétrie.

Conclusion.

CHAPITRE I

METHODES DE DOSAGE DE MoO_3 et CaO

CHAPITRE I

METHODES DE DOSAGE DE MoO_3 et CaO

Les méthodes de dosage employées pour l'analyse des solutions ou des solides sont les mêmes. Pour les solides, nous pesons une quantité bien déterminée du solide que nous mettons dans un ballon de 100 ml. Nous ajoutons alors environ 20 ml d'eau distillée et quelques gouttes d'hélianthine. Si la réaction est acide, ce qui est le cas des sels plus acides que le molybdate neutre, nous neutralisons d'abord la solution par quelques gouttes de solution de soude environ normale, jusqu'au virage de l'hélianthine. Nous ajoutons ensuite de l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète. En effet seul le molybdate neutre de calcium est soluble dans l'acide chlorhydrique; les sels plus acides se dissolvent en laissant insoluble l'anhydride molybdique en excès par rapport au molybdate neutre. Il faut donc avant dissolution, neutraliser l'excès d'anhydride molybdique; nous opérons alors en présence d'hélianthine avec de la soude normale. Pour le trimolybdate de calcium, par exemple, la réaction est la suivante :

$$CaMo_3O_{10} + 4NaOH \longrightarrow CaMoO_4 + 2Na_2MoO_4 + 2H_2O$$

Le molybdate neutre de calcium est alors dissous par l'acide chlorhydrique.

Nous nous trouvons donc dans tous les cas en présence d'une solution contenant des anions molybdiques et des cations Ca^{++} , qu'il faut doser.

Méthodes de dosage de MoO_3

Pour la mise au point de ces méthodes de dosage nous

nous sommes basés sur les travaux effectués par J. BYE (1), G. TELLER (2), et M.J. WEILL (3). Nous avons alors opté pour deux méthodes différentes suivant la quantité de MoO_3 à doser.

- Pour des quantités de MoO_3 supérieures à 0,4 % une méthode gravimétrique
- Pour des quantités inférieures à 0,4 % une méthode polarographique.

I - Dosage gravimétrique

A) Précipitation du molybdate de benzidine

Nous avions à notre disposition une méthode de précipitation à la benzidine mise au point par G. TELLER (1) pour le molybdate de magnésium; mais cette méthode revient à peser l'anhydride molybdique ce qui suppose une quantité d'au moins 50 mg d'anhydride pour ne pas avoir une erreur trop grande sur la pesée. D'autre part cette méthode nécessite une combustion et une calcination à température assez élevée ce qui est toujours assez long et augmente les risques d'erreur. Enfin, étant donné les très faibles concentrations que nous avions à déterminer, il fallait une méthode de dosage très sensible. Or, comme l'a montré M.J. WEILL (3), la solubilité du molybdate de benzidine est de 10^2 à 10^3 fois supérieure à celle du molybdate de plomb. C'est pour toutes ces raisons que nous avons préféré employer la méthode au plomb.

B) Précipitation du molybdate de plomb

La méthode de précipitation du molybdate de plomb a été introduite par T.M. CHATARD (4) en 1871. On ajoute à une solution bouillante de molybdate un sel de plomb pour précipiter le molybdate neutre suivant la réaction :

$$MoO_4^{--} + Pb^{++} \longrightarrow PbMoO_4$$

Pour ce faire on opère en milieu acétique tamponné. Le sel de plomb utilisé et la composition du tampon acétique varient suivant les auteurs :

- Sel de plomb

L'acétate de plomb a été utilisé par F. VAN DYKE-CRUSER et E.H. MILLER (5) en solution 0,15 M. Le nitrate de plomb a été utilisé par J. BYE (1) en solution 0,1 M.

- Tampon acétique

F. VAN DYKE-CRUSER et E.H. MILLER opèrent avec un tampon constitué par 2 à 3 ml d'acide acétique à 33 %, 4 à 5 g de NH_4Cl et quelques gouttes d'ammoniaque concentrée. H. BREARLEY et F. IBBOTSON (6) emploient un tampon plus riche en acide qu'en sel constitué par CH_3COOH et CH_3COONH_4. J. BYE (1) remplace l'acétate d'ammonium par l'acétate de sodium dans les proportions de 10 g de CH_3COOH pour 1 g de CH_3COONH_4.

C) Méthode utilisée

a - Précipitation en présence du tampon acétate de sodium-acide acétique

Nous avions initialement adopté la méthode préconisée par J. BYE (1): précipitation avec le nitrate de plomb en solution de concentration 0,1 M. Nous avons opéré comme suit :

Nous prenons du molybdate neutre de sodium R.P. du commerce à $2H_2O$ dont nous déterminons exactement le degé d'hydratation par pesée d'une quantité de sel et dessication au four à 400°C en creuset de platine. La perte d'eau correspond à 2,008 molécules d'eau. Nous pesons ensuite une quantité de sel telle que l'on obtienne une solution à 10 g/l de MoO_3. Nous vérifions

la concentration de cette solution en faisant trois prises de 20 ml chacune, que nous évaporons en creuset de platine à 70-80°C sur plaque chauffante, puis à l'étuve à 120°C, nous calcinons enfin au four à 400°C. Nous retrouvons bien alors la concentration en MoO_3 que nous voulions obtenir.

Nous faisons alors une série de cinq essais de précipitation de $PbMoO_4$. Nous prenons pour cela 10 ml de la solution que nous mettons dans un bécher de 400 ml, diluons à environ 300 ml par de l'eau distillée; nous ajoutons 20 ml de tampon acétique à 10 g de CH_3COOH pour 1 g de CH_3COONH_4; ce mélange est porté à 80°C et nous ajoutons 2 gouttes de solution de $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M; nous portons à ébullition et ajoutons alors d'un seul coup 25 ml de $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M, puis dès que l'ébullition est atteinte nous mettons sur plaque chauffante à 70-80°C pour faire "mûrir" le précipité. Après 12 h la solution surnageante est claire. Le molybdate de plomb est assez fin et grimpe le long des parois du bécher. La filtration se fait assez lentement sur Gooch en verre frité N° 4, puis le précipité filtré est séché à l'étuve à 130°C et pesé.

b - Précipitation en milieu chlorhydrique

Nous avons alors fait une autre série d'essais sans ajouter de tampon acétique mais en nous mettant en milieu plus acide par addition d'acide chlorhydrique N.

En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, mais avec 20 ml d'acide chlorhydrique au lieu de tampon acétique, nous avons un précipité de molybdate de plomb qui paraît mieux formé, qui se décante plus vite (durée de mûrissement d'environ 6 h pour avoir une solution surnageante claire) et qui ne grimpe pas le long des parois. La filtration est également plus rapide.

Ne connaissant pas encore les résultats publiés depuis

par M.J. WEILL (3), nous avons alors fait une étude de précipitation du molybdate de plomb en milieu acide, en opérant, non pas avec de l'acide nitrique mais de l'acide chlorhydrique. Nous avons également fait une étude de précipitation du molybdate de plomb en présence de calcium introduit sous forme de chlorure de calcium.

1) Précipitation en présence d'acide chlorhydrique

α) Acidité variable

Nous opérons ainsi: Prises de 20 ml d'une solution de Na_2MoO_4 à environ 5 g/l de MoO_3, additionnées de 0 à 40 ml de HCl N, complétées à 200 ml par H_2O, précipitées par 10 ml de $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M; on laisse mûrir le précipité sur plaque chauffante à 70-80°C durant 6 h, filtre sur Gooch N° 4, sèche à l'étuve à 130°C et pèse.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

ml HCl N	$\frac{\text{équivalent g.HCl}}{\text{équivalent g.MoO}_3}$	Poids de $PbMoO_4$ en mg	Poids théorique en mg	Filtration
0	0	256,1	256,4	assez bonne
0,5	0,36	255,8	-	bonne
1,0	0,72	256,7	-	"
2,0	1,44	256,3	-	"
3,0	2,16	256,8	-	"
4,0	2,88	256,4	-	"
6,0	4,32	255,9	-	très bonne
8,0	5,76	256,9	-	"
10,0	7,20	257,1	-	"
13,0	9,26	256,6	-	"
16,0	11,52	245,0	-	"
20,0	14,40	235,5	-	"
30,0	21,60	230,2	-	"
40,0	28,8	200,1	-	"

Ce tableau nous montre que la filtration se fait d'autant mieux que la solution est plus acide, ce qui rejoint les résultats de M.J. WEILL relatifs à l'acide nitrique, et la durée de mûrissement du précipité est d'autant plus courte que l'acidité est plus grande.

Si les résultats sont pratiquement les mêmes pour un rapport équivalent g HCl sur équivalent g MoO_3 compris entre 0 et 9,3, les résultats sont aberrants au-delà, ceci étant dû à la solubilité du molybdate de plomb en milieu très acide et à une précipitation possible du chlorure de plomb. Ce dernier peut d'ailleurs être éliminé par un lavage très soigné du précipité lors de la filtration.

β) Reproductibilité du dosage

Nous avons fait une étude à acidité constante pour étudier la précision des résultats obtenus. Nous opérons alors dans les meilleures conditions de filtration en prenant un rapport égal à 7,2 donc pour 200 ml de solution avec 10 ml de HCl N.

Nous faisons des prises de 20 ml chacune de solution à environ 5 g/l de MoO_3, dans lesquelles nous ajoutons 10 ml de HCl N, diluons à 200 ml par de l'eau distillée et précipitons par 10 ml de $Pb(NO_3)_2$ de concentration 0,1 M.

La solution de Na_2MoO_4 prise pour ces essais, est dosée par évaporation à sec, en creuset de platine, de 20 ml de solution, et calcination au four à 300°C. Nous avons alors trouvé, en faisant la moyenne sur trois essais 143,8 mg de Na_2MoO_4 anhydre à la précision de la balance près, c'est-à-dire à 0,1 mg près. Ceci correspond à un poids de MoO_3 de 100,51 mg/20 ml ou à 5,026 g/l. D'où un poids de $PbMoO_4$ qui doit être de 256,36 mg par prise de 20 ml de solution.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Poids de $PbMoO_4$ en mg	Poids moyen en mg	δ en 10^{-4} g	δ^2
256,1		- 1	1
255,2		- 10	100
255,6	256,2	- 6	36
256,9		+ 7	49
257,3		+ 11	121

D'où l'écart type sur la moyenne de l'ensemble des cinq mesures :

$$a = \sqrt{\frac{\Sigma \delta^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{307}{20}} = \sqrt{15,3}$$

d'où

$$a = 4.10^{-4} \text{ g}$$

ou

$$a = 0,4 \text{ mg}$$

Le poids de $PbMoO_4$ sera donc de :

$$256,2 \pm 0,4 \text{ mg}$$

ce qui correspond en MoO_3 à :

$$\frac{256,2 \cdot 143,95}{367,16} = 100,4 \pm 0,2 \text{ mg}$$

Or la méthode de dosage de MoO_3 par évaporation nous donnait :

$$100,5 \pm 0,1 \text{ mg}$$

Donc la méthode de précipitation du molybdate de plomb est quantitative, même en milieu assez acide, avec une précision égale à celle des pesées.

Si nous calculons l'erreur maximum que nous avons sur une détermination, nous obtenons :

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma^2}{n-1}} = \sqrt{77} = 0,86 \text{ mg}$$

et sur MoO_3 :

$$\frac{0,86 \cdot 144}{367} = 0,3 \text{ mg}$$

Donc sur une quantité de MoO_3 de 100 mg nous pouvons espérer avoir une précision de 0,3 mg ce qui est satisfaisant.

2) Précipition en présence de calcium en milieu chlorhydrique

Les résultats acquis permettent de dire que la précipitation du molybdate de plomb est quantitative lorsque le rapport équivalent-g de HCl sur équivalent-g de MoO_3 est égal à 7; que, de plus, la précipitation, le mûrissement, et la filtration sont très rapides.

Il reste à savoir si la présence de calcium, surtout en grand excès, ne perturbe pas le dosage.

Nous opérons comme précédemment par prises de 20 ml de solution de Na_2MoO_4 à 5 g/l de MoO_3, ajoutons 10 ml de HCl N, de 0 à 40 ml d'une solution de $CaCl_2$ à 40 g/l et complétons à 200 ml par de l'eau. Le mélange est porté à 90°C et précipité par 10 ml de solution de $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M.

Les résultats sont alors les suivants :

ml $CaCl_2$ ajoutés	Poids de $PbMoO_4$ en mg	Poids moyen en mg	Poids théor. en mg
5	255,8		
10	256,7		
15	256,1		
20	256,9		
25	257,3	256,28	256,4
30	255,3		
35	256,0		
40	256,2		

Nous voyons qu'il n'y a aucune différence entre les résultats ainsi obtenus et les précédents.

c) Contrôle du dosage par l'emploi de ^{99}Mo

Nous n'avons pas fait un contrôle du dosage par analyses des eaux-mères, mais ceci avait été fait par M.J. WEILL (3) pour le molybdate de benzidine et le molybdate de plomb par une technique d'atomes marqués.

Les résultats de M.J. WEILL relatifs à la solubilité du molybdate de plomb sont les suivants :

avec un tampon acétique de pH 3 à 4: $1,3.10^{-7}$ mol-g/l de MoO_3

en milieu non tamponné de pH égal à 7: $6,7.10^{-8}$ mol-g/l de MoO_3

La solubilité du molybdate de plomb est donc plus grande en milieu acide qu'en milieu neutre, mais, la solubilité restant encore très faible et inférieure à celle du molybdate de benzidine (100 fois plus grande d'après le même auteur) nous avons alors préféré, pour des raisons relatives à la durée de mûrissement et à la facilité de filtration, opérer en milieu acide pour précipiter le molybdate de plomb.

En conclusion nous pouvons dire que la précipitation du molybdate de plomb par le nitrate de plomb, en milieu chlorhydrique, est quantitative et rapide. De plus les diagrammes de Debye-Scherrer nous ont montré que, quelles que soient les conditions, nous précipitons toujours le molybdate neutre de plomb.

II - Dosage par polarographie

L'intérêt de cette méthode est de permettre le dosage de très faibles concentrations en MoO_3. La méthode gravimétrique, en effet, ne permet guère de dosage précis lorsque la concentration de MoO_3 devient inférieure à 40 mg/20 ml.

Or, nous avons à analyser des solutions où la quantité de MoO_3 présente est nettement inférieure à 40 mg/20 ml. C'est le cas, par exemple, pour la solubilité de l'anhydride molybdique, du molybdate neutre de calcium, et d'une partie de sa courbe de solubilité.

Cette autre méthode d'analyse nous sera alors fournie par la polarographie en phase aqueuse avec cathode à gouttes de mercure.

P. SOUCHAY et L. GUIBE (7) ont étudié la polarographie des acides molybdiques en phase aqueuse et en milieu acide. Suivant les conditions, on peut observer un grand nombre de vagues de polarisation pour chacune des étapes de la réduction des acides molybdiques, ces acides pouvant être condensés et complexés.

Pour éviter cela, G. TELLER (2) a dosé l'anhydride molybdique sous forme de complexe citrique en milieu sulfurique, suivant une méthode préconisée par R.L. PECSOK et R.M.PERKHURST(8).

Cette méthode donnant des polarogrammes simples et reproductibles, nous l'avons adoptée pour nos dosages.

Le polarogramme ne comporte, en effet, que deux vagues entre 0 et -0,80 volts, correspondant à la réduction de Mo^{6+} en Mo^{5+} et en Mo^{3+}.

Nous avons observé des potentiels de demi-onde légèrement différents de ceux indiqués par R.L. PECSOK et R.M. PARKHURST et identiques à ceux de G. TELLER.

- Potentiels observés $E_1 = -0,10v$ $E_2 = -0,51v$
- Potentiels indiqués par G. TELLER $E_1 = -0,10v$ $E_2 = -0,52v$
- Potentiels indiqués par R. PECSOK $E_1 = -0,07v$ $E_2 = -0,43v$

Mode opératoire

Nous utilisons un polarographe LX MECI, qui réalise la mesure directe du courant de diffusion par une méthode de zéro, sans introduire de chute de tension.

C'est un appareil comportant un potentiomètre enregistreur automatique du type Speedomax et une table de commande ayant en particulier une échelle de potentiel variant de +1 à -3 volts, se déroulant à la vitesse constante de 200 mv/minute, divisée en plages d'un intervalle de 2 volts, une échelle de sensibilité variant de 1 à 100 uA. De plus, il est possible de faire de la polarographie directe ou dérivée, et deux prises distinctes permettent de brancher deux cellules.

Nous utilisons une cellule dont l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée. La période d'écoulement des gouttes est fixée à 3 secondes, en prenant pour la colonne de mercure une hauteur fixe d'environ 50 cm. L'électrode au calomel saturée est séparée de la cellule par une solution saturée de chlorure de potassium gélifiée par de l'Agar-agar, et jouant le rôle d'anode.

La prise contenant l'anhydride molybdique à doser (20 ml de solution contenant de 0 à 40 mg de MoO_3) est versée dans un ballon jaugé de 100 ml. Nous complétons à 100 ml avec une solution 0,5 M en acide citrique et 0,1 N en acide sulfurique. Nous versons dans la cellule environ 15 ml de la solution, éliminons l'oxygène dissous par un dégazage soigné, pendant 10 minutes, avec un courant d'azote purifié, et nous pouvons alors déclencher le tracé du polarogramme.

1 - Etude à concentration constante

Nous avons tracé des polarogrammes pour étudier la reproductibilité des résultats et la précision que nous pouvons espérer de cette méthode. Nous pesons dans un ballon jaugé de

100 ml 69,5 mg de molybdate neutre de calcium séché au four à 400°C auquel nous ajoutons 20 ml d'eau et HCl N jusqu'à dissolution complète du solide. Nous complétons à 100 ml par de l'eau. Nous en prenons 20 ml, contenant donc 10 mg de MoO_3, que nous versons dans un ballon de 100 ml et complétons par le mélange acide citrique-acide sulfurique. Avec cette solution nous traçons les courbes de polarographie à différentes sensibilités.

Suivant la figure 1, les courbes de polarisation présentent alors trois paliers très bien dessinés, et comme l'a montré G. TELLER, nous avons intérêt à prendre comme hauteur de vague, la différence entre les courants de diffusion relatifs aux deux paliers extrêmes, soit la distance a, l'erreur étant alors la moins grande.

Nous avons alors trouvé, pour différentes sensibilités, en évaluant les distances en mm, les résultats suivants :

Sensibilités en uA/250 mm	1re mesure en mm	2e mesure en mm	3e mesure en mm	Moyenne en mm	Ecart quadrat. moyen en mm
15	186	183	188	185,6	1,40
20	144	145	142	143,6	1,11
30	90	96,5	94	93,5	3,74
50	55	60	57	57,3	4,71
100	29,5	28	27,5	28,3	4,24

Nous voyons que les résultats sont entachés d'une erreur variant de 1 à 5 % suivant la sensibilité à laquelle nous opérons. Pour une solution donnée nous avons aussi intérêt à prendre la plus grande sensibilité possible pour diminuer l'erreur. Nous vérifions également que la hauteur de vague est bien proportionnelle à la sensibilité, résultat auquel nous devions nous attendre d'ailleurs.

Il nous restait alors à vérifier la proportionnalité entre la concentration et la hauteur de vague.

2 - Etude à concentration variable

Pour ce faire, nous opérons à une sensibilité donnée, par exemple à 30 µA/250 mm, avec des quantités variables de MoO_3. Nous faisons plusieurs mesures pour chaque concentration dont nous donnons la moyenne dans le tableau de résultats ci-après :

Poids de MoO_3 en mg pour 100 ml de solution	29,73	24,87	20,00	15,14	10,02	7,48	3,01	2,004
Hauteurs moyennes en mm (3 essais)	232,5	202,0	166,5	128,5	93,5	73,5	43,5	34,5

Ces mesures permettent de tracer la courbe de la figure 2, représentant la hauteur de vague en fonction de la concentration en MoO_3. Cette courbe est une droite qui ne passe pas par l'origine, ceci étant dû à la présence d'un courant résiduel qui, comme nous l'avons vérifié en absence d'ions molybdiques, est proportionnel à la sensibilité: pour une sensibilité de 100 µA/250 mm nous avons 8,5 mm et pour 10 µA/250 mm 95 mm, ces hauteurs étant prises à -0,75 volts.

Lors de ces essais, nous avions initialement trouvé des résultats assez étonnants à priori; la courbe obtenue n'était pas une droite. Les solutions étaient pourtant préparées de la même manière, sauf en ce qui concerne l'acide chlorhydrique ajouté. Le résultat dépendait donc de la quantité de HCl introduite pour dissoudre le solide. Nous avons alors refait les essais avec les mêmes additions d'acide chlorhydrique et nous avons alors trouvé les résultats correspondants à la figure 2.

Il ne nous restait plus qu'à tracer les courbes d'étalonnage pour différentes sensibilités en portant le % de MoO_3 en fonction de la hauteur de vague.

Nous avions donc à notre disposition une méthode de dosage de l'anhydride molybdique très sensible, donnant des résultats à 1 ou 2 % près en valeur relative, ce qui était suffisant pour notre travail. Il faut se rappeler toutefois que l'on doit opérer dans des conditions bien déterminées, et que pour une concentration donnée, on a intérêt à prendre la plus grande sensibilité possible, pour avoir une erreur d'autant plus faible.

Dosage comparé gravimétrie-polarographie

Prenons comme exemple le dosage comparé, la solubilité de l'anhydride molybdique dans l'eau à 25°C.

α - Dosage gravimétrique

Nous pesons 20,030 g de solution saturée à 25°C, neutralisons par de la soude 0,1 N, puis précipitons par le nitrate de plomb suivant les conditions mises au point précédemment.

Après filtration, séchage et pesé du précipité, nous trouvons un poids de molybdate de plomb de 65,4 mg, soit 25,65 mg de MoO_3 ou 0,128 %.

β - Dosage polarographique

Nous prenons 20 ml de cette même solution saturée que nous mettons dans un ballon de 100 ml. Nous neutralisons par quelques ml de soude 0,1 N, puis additionnons de 10 ml de HCl N et complétons à 100 par le mélange acide sulfurique-acide citrique.

Nous trouvons alors une hauteur de vague de 203 mm pour une sensibilité de 30 uA/250 mm, ce qui correspond à 25,4 mg de MoO_3 dans les 20 ml de prise ou en % à :

$$25,4 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,127\ \%$$

Les deux dosages concordent bien puisque pour la polarographie on admet un écart de 2 %. Nous retrouvons d'ailleurs ainsi les valeurs données par J. BYE (1) (0,126 % à 24°C) et par G.TELLER (2) (0,127 % à 25°C).

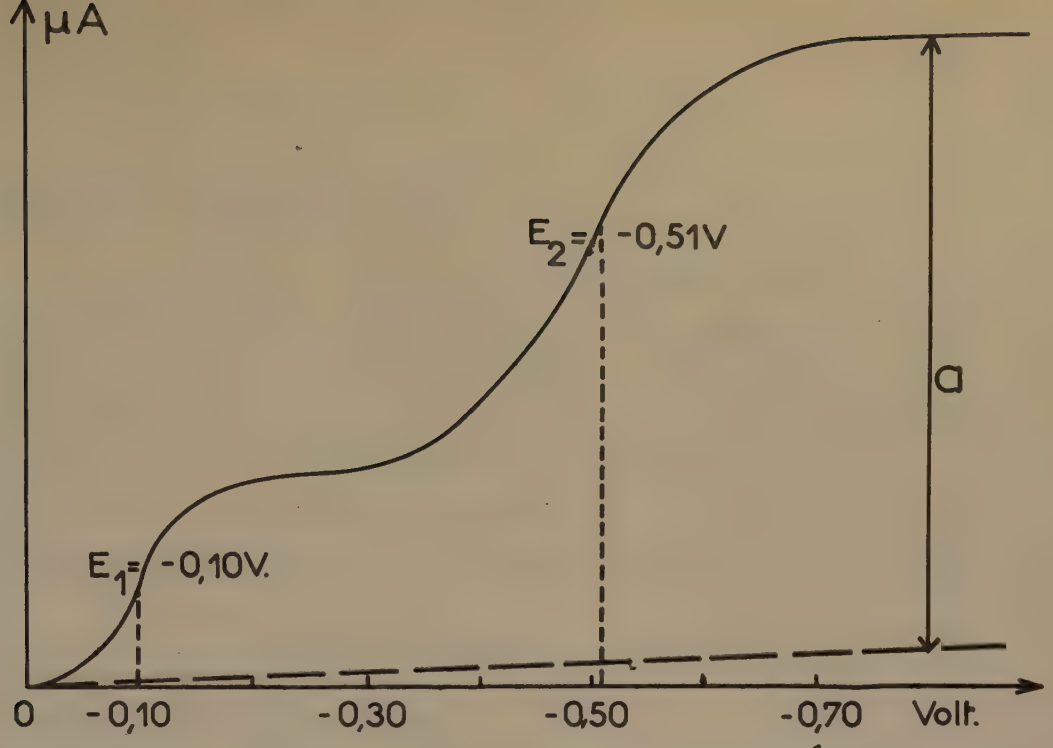


Fig:1 Courbe polarographique de Mo^{6+} en milieu acide sulfurique 0,1 M acide citrique 0,5 M.

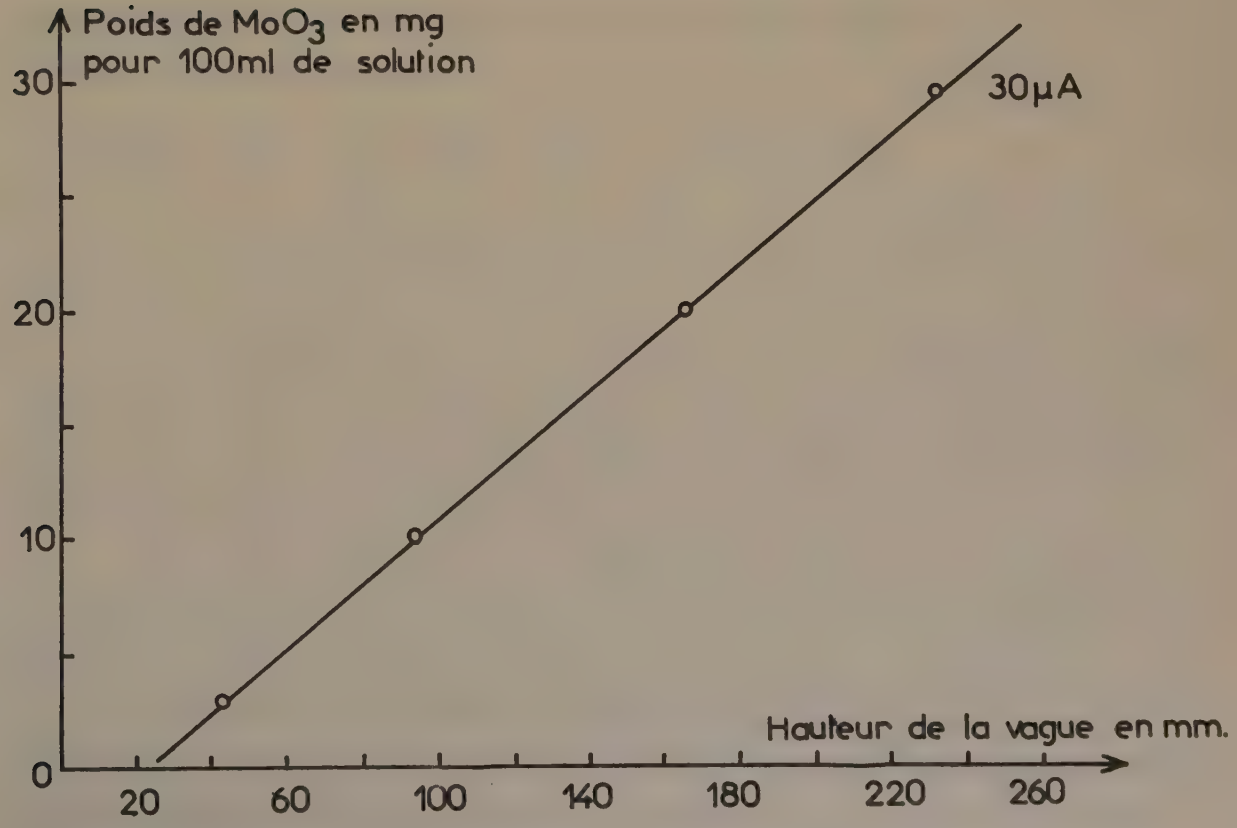
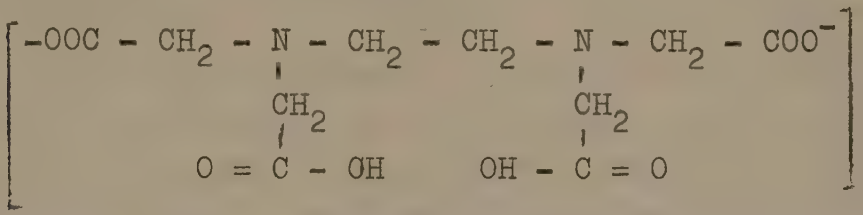


Fig:2 Courbe d'étalonnage pour le dosage polarographique de Mo^{6+}

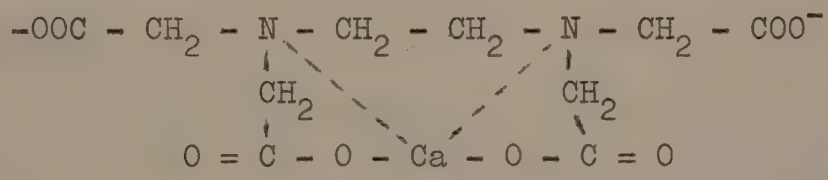
Méthodes de dosage de CaO

Une fois les méthodes de dosage de MoO_3 mises au point, il a fallu trouver une technique de dosage de CaO à la fois très précise et très sensible, même aux très faibles concentrations. Nous nous sommes alors adressés à des méthodes de dosage volumétrique. Nous avons préféré opter dès le début de nos recherches pour une méthode volumétrique toujours plus rapide qu'une méthode gravimétrique telle que la précipitation de l'oxalate.

La méthode est basée sur les propriétés complexantes du sel de sodium de l'acide éthylène diamine tétraacétique appelé "complexon III" de formule :



qui forme avec le calcium un chélate auquel on peut attribuer la formule suivante :



G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN et F. BANGERTER (9) opèrent avec comme indicateur la murexide en milieu NaOH. Mais si le dosage n'est pas fait rapidement on risque d'avoir précipitation de carbonate de calcium.

G. SCHWARZENBACH et W. BIEDERMANN (10) ont également employé comme indicateur le noir d'ériochrome T en milieu tamponné à pH = 10 par le chlorure d'ammonium et l'ammoniaque, et en présence de complexonate de magnésium. Le complexonate de magnésium, moins stable que celui de calcium se décompose, libérant une quantité de magnésium équivalente à celle du calcium présent dans la solution.

Mode opératoire

On met dans un erlen 20 ml de solution contenant environ 35 mg de calcium que l'on dilue à 100 ml après avoir ajouté 10 ml d'une solution tampon de composition :

54 g de chlorure d'ammonium
350 ml d'ammoniaque concentré à 25 %
complété à 1 litre par de l'eau distillée.

On introduit dans le mélange 5 ml d'une solution de complexonate de magnésium à 20 g/l.

On chauffe le tout à 50°C et on titre par une solution de complexon 0,1 M en présence de noir d'ériochrome T.

En milieu ammoniacal en présence de calcium et de complexonate de magnésium, la solution est rouge; en présence d'un excès de complexon elle est bleue, identique à celle de l'indicateur en solution aqueuse. Le changement de couleur se fait donc du rouge au bleu, et on peut augmenter la netteté du virage si l'on prend soin d'éclairer la solution latéralement.

REMARQUE

Le noir d'ériochrome est peu stable en solution aqueuse et E.M. DISKANT (11) a montré que les solutions alcooliques de noir d'ériochrome étaient plus stables. G. TELLER a employé un indicateur ainsi préparé :

0,5 g de noir d'ériochrome
2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine
dissous dans 100 ml d'alcool méthylique

qui nous a donné entière satisfaction et que l'on peut conserver de six semaines à deux mois.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine permet de stabiliser l'indicateur en empêchant sa détérioration par oxydation.

Résultats

A froid le virage est assez lent à se produire, tandis

qu'à chaud le virage est pratiquement instantané, ceci étant dû à la vitesse de formation du chélate.

D'autre part, il est préférable d'opérer en présence de complexonate de magnésium car le virage est alors plus net. Nous avions initialement employé une méthode de dosage sans complexonate de magnésium en employant un excès de complexon que l'on titrait en retour par une solution de sulfate de nickel. Le virage se faisait du bleu au jaune, mais il n'était ni très net, car assez progressif, ni très reproductible.

Les dosages ainsi fait sont très reproductibles, les écarts ne dépassent pas 0,1 %, et la sensibilité de la méthode permet d'opérer avec un complexon de concentration très faible: 0,05 M et même 0,01 M. Mais si l'on opère avec de telles solutions il faut les conserver dans des flacons en matières plastiques, la solution 0,1 M pouvant cependant se conserver dans des flacons en verre à condition que ce soit du verre pyrex ou jéna, comme l'ont montré H. FLASCHKA et F. SADEK (12).

D'autre part le dosage doit se faire assez rapidement pour éviter la formation de carbonate de calcium, et l'indicateur étant assez sensible à la chaleur, il faut en ajouter de temps en temps au cours du titrage. Pour diminuer les risques de précipitation du carbonate de calcium, nous opérons dans l'ordre suivant :

Prises contenant le calcium diluées à 80 ml
Addition de 5 ml de complexonate de magnésium
Addition de l'indicateur
Addition du tampon ammoniacal
Addition de complexon jusqu'à avoir presque le virage
Solution chauffée à 60°C
Addition d'indicateur et de complexon jusqu'au virage.

Pour préparer les solutions de complexon, nous partons d'un produit commercial qui est en principe à 2 H_2O. Mais cette quantité d'eau est assez variable et le produit ne peut être desséché sans risque de décomposition. Il faut donc étalonner

la solution de complexon et pour ce faire nous opérons de deux façons différentes :

α - Etalonnage à partir d'une solution titrée de $MgSO_4$.

Nous préparons une solution titrée de $MgSO_4$ par pesée du sel anhydre. Nous prenons le sulfate de magnésium du commerce à 7 H_2O que nous calcinons au four à 400°C. Le produit sec est finement broyé et nous en dissolvons une quantité adéquate pour avoir une solution 0,1 M.

Nous titrons alors le complexon à l'aide de cette solution en milieu ammoniacal en présence de noir d'ériochrome T.

β - Etalonnage à partir d'une solution titrée de $CaCl_2$.

Nous préparons une solution de $CaCl_2$ par dissolution d'une quantité pesée de carbonate de calcium dans la quantité minimum d'acide chlorhydrique. Nous dosons cette solution par précipitation à l'oxalate d'ammonium et titrage au permanganate en milieu sulfurique. La solution titrée de $CaCl_2$ ainsi préparée sert à titrer la solution de complexon préparé: nous opérons évidemment en milieu ammoniacal avec du complexonate de magnésium suivant la méthode décrite plus haut. Les résultats sont les suivants :

Pour une solution de complexon environ 0,1 M nous trouvons :

- par titrage avec 20 ml de $MgSO_4$ M/10 f = 1,014 :

  f = 1,030 , 1,030 , 1,031

- par titrage avec 20 ml de $CaCl_2$ M/10 f = 1,011 :

  f = 1,030 , 1,029 , 1,030

Nous voyons d'après ces résultats que le facteur de normalité f trouvé pour la solution de complexon est le même dans les deux cas, aux erreurs d'expérience près, à condition de partir de sels très purs; c'est pour cette raison que nous employons du carbonate de calcium plutôt qu'un autre sel. D'autre part,

nous ne pouvons dessécher le carbonate de calcium et opérer par pesée car nous avons observé, même à 200°C, une perte de CO_2 pouvant atteindre 2 %.

REMARQUE

Suivant une idée de ZLOTOWSKI et KOLTHOFF (13), nous avions également essayé une méthode de dosage du calcium par polarographie en utilisant comme sel de fond des sels de tétraméthylammonium, mais nous n'avions pas obtenu de résultats exploitables.

En conclusion, nous avions à notre disposition des méthodes très précises et très sensibles de dosage de MoO_3 et de CaO, qui nous permettaient d'entreprendre l'étude des molybdates de calcium.

CHAPITRE II

PREPARATION DES MOLYBDATES DE CALCIUM

CHAPITRE II

PREPARATION DES MOLYBDATES DE CALCIUM

Pour l'établissement de notre diagramme nous pouvons employer deux méthodes :

- soit partir de MoO_3 et CaO en proportions calculées dans un certain volume d'eau
- soit partir de différents molybdates de calcium auxquels nous ajoutons des quantités calculées de MoO_3 ou de CaO dans un certain volume d'eau.

Nous avons employé les deux méthodes. Si l'on excepte pourtant le molybdate neutre, les sels sont en général plus solubles que l'anhydride et la chaux pris séparément. C'est pourquoi il est souvent plus commode d'employer la deuxième méthode.

Nous allons donc examiner plus en détail les sels cités dans la littérature et ceux que nous avons effectivement préparés. Par convention nous appellerons sel neutre le sel correspondant à une molécule gramme de MoO_3 pour une molécule gramme de CaO, sel acide celui où la quantité de MoO_3 est supérieure à celle du molybdate neutre, sel basique où la quantité de MoO_3 est inférieure à celle du molybdate neutre.

Molybdates de calcium cités dans la littérature

La littérature mentionne six molybdates de calcium différents, allant du molybdate neutre au dodécamolybdate. Il n'est donc signalé aucun molybdate basique, mais des molybdates qui peuvent être très acides. Nous allons indiquer pour chacun les méthodes de préparations préconisées, après quoi nous décrirons les molybdates que nous avons nous-mêmes préparés, et pour chacun d'eux la méthode de préparation que nous avons jugé la meilleure,

tant du point de vue du rendement que du point de vue de la pureté. Ces sels ainsi préparés nous serviront par la suite pour la constitution des ensembles.

1) Molybdate neutre de calcium : $CaMoO_4$

Le molybdate neutre de calcium se trouve à l'état naturel et s'appelle Powellite. C'est un sel très facile à obtenir et pratiquement insoluble.

Il y a en effet de nombreuses méthodes de préparation, variables suivant les auteurs :

- ULLIK (14) en 1867 précipite le molybdate neutre de calcium à partir d'une solution diluée et froide de molybdate neutre de sodium et de chlorure de calcium en proportions stoechiométriques. Le précipité ne se forme pas à froid instantanément, mais à chaud ou par addition d'une goutte d'alcool.

- E.M. SMITH et R.H. BRADBURY (15) en 1891 opèrent de la même façon, mais en présence d'acide acétique.

- G. TAMMANN et F. WESTERHOLD (16) en 1925 opèrent par fusion en mélangeant MoO_3 et $CaCO_3$ dont ils étudient l'équilibre.

C'est un sel blanc, qui précipite en cristaux très fins indiscernables au microscope. On peut le recristalliser dans du chlorure de sodium fondu en gros cristaux en forme d'octaèdres d'après F. ZAMBONINI (17). F. WESTPHAL (18) a mis en évidence l'existence de deux hydrates :

- un hydrate à 2 H_2O, cristallisant à partir d'une solution aqueuse froide de chlorure de calcium et de molybdate neutre de sodium en proportions stoechiométriques, sous forme de microcristaux blancs. Le précipité formé est lavé à l'eau froide jusqu'à disparition des ions Cl^- des eaux de lavage.

- un hydrate à 1 H_2O cristallisant à partir d'une solution aqueuse de bimolybdate de sodium et de chlorure de calcium en proportions

stoechiométriques, sous forme de poudre blanche.

2) Trimolybdate de calcium : $CaO, 3 MoO_3, 6 H_2O$

En 1867 F. ULLIK (19) a préparé ce sel par évaporation à l'air d'une solution ainsi préparée :

On prend des quantités de carbonate de calcium et d'anhydride molybdique telles que l'anhydride molybdique soit en excès par rapport à la quantité théoriquement nécessaire pour obtenir le trimolybdate. Ce mélange est mis en suspension dans de l'eau que l'on porte à ébullition et que l'on filtre. On obtient alors une solution qui, par évaporation à chaud, donne le trimolybdate de calcium cristallisé en aiguilles, peu soluble dans l'eau.

3) Tétramolybdate de calcium: $CaO, 4 MoO_3, 9 H_2O$

F. ULLIK (20) prépare ce sel de la façon suivante :

On porte à ébullition une suspension dans l'eau de carbonate de calcium et d'acide molybdique, ce dernier étant en excès par rapport à la quantité théoriquement nécessaire pour obtenir le tétramolybdate. La solution est filtrée et concentrée, et on la laisse égoutter sur une plaque de verre où elle s'évapore. Cette méthode de préparation évite la précipitation du trimolybdate qui aurait lieu si on évaporait la solution à chaud. On obtient ainsi, d'après ULLIK, un produit brun transparent, non cristallisé.

4) Octomolybdate de calcium: $CaO, 8 MoO_3, 18 H_2O$

F. ULLIK (20), ainsi que A. ROSENHEIM et J. FELIX (21) préparent ce sel à partir du molybdate neutre de calcium et de la quantité calculée d'acide chlorhydrique, en laissant la solution s'évaporer à l'air.

Mais le nombre de molécules d'eau n'est pas très bien défini, d'après ces mêmes auteurs, car l'enlèvement d'une partie de l'eau conduit à d'autres polymolybdates. D'ailleurs G. WEMPE(22),

opérant par double décomposition entre du chlorure de calcium fondu et du tétramolybdate de sodium en poids équivalents trouve une formule avec 17 H_2O et constate que le sel se décompose facilement en se colorant en bleu.

5) Dodécamolybdate de calcium: CaO, 12 MoO_3, 23 H_2O

G. WEMPE (22) prépare ce sel à partir de poids équivalents de chlorure de calcium et de tétramolybdate d'ammonium en solution aqueuse, qu'il fait évaporer sur bain-marie. Ce sel très instable se décompose facilement à l'air.

Molybdates de calcium préparés

Nous allons décrire successivement les méthodes de préparation que nous avons utilisées pour obtenir les molybdates de calcium aussi purs que possible.

1) Molybdate neutre de calcium

Pour la préparation d'un sel pur, il vaut mieux, de façon générale, partir des seuls corps entrant dans la composition de ce sel, de dissoudre ses composants et de cristalliser le sel formé par évaporation lente par exemple.

a - Guidés par cette idée, nous avons essayé de former le molybdate neutre de calcium de la façon suivante, d'après la réaction :

$$MoO_3 + CaO \longrightarrow CaMoO_4$$

Dans un tube de verre nous mettons 100 ml d'eau et y ajoutons 5 g de MoO_3 et 2 g de CaO purs anhydres. Nous mettons le tube en thermostat à 25°C et agitons jusqu'à l'équilibre, c'est-à-dire jusqu'à disparition de MoO_3, cristaux facilement identifiables au microscope en lumière polarisée, car ils sont biréfringents. Après quelques jours d'agitation, nous ne voyons plus de cristaux de

MoO_3. Nous filtrons le solide formé et nous en faisons l'analyse. Nous trouvons la composition $CaMoO_4$. La solution filtrée est évaporée, mais aucun sel ne cristallise. Le molybdate neutre est donc très peu soluble, ce qui empêche de le purifier par recristallisation dans l'eau. Il serait aussi difficile de la purifier par lavage à l'eau, car les solubilités de CaO et de MoO_3 sont très faibles.

Il est fonc très difficile d'obtenir un sel pur par cette méthode, car nous avons, ou bien un excès de CaO, ou bien un excès de MoO_3.

b - Cette méthode n'est donc guère utilisable et nous préférons préparer ce molybdate d'une autre façon.

La méthode préconisée par G. TAMMANN et F. WESTERHOLD (15), par fusion de MoO_3 et $CaCO_3$, risque de conduise à un molybdate qui ne soit pas celui stable à 25°C.

Nous reprenons alors la méthode de F. ULLIK (13): mélanger en proportions stoechiométriques des solutions aqueuses de molybdate neutre de sodium et de chlorure de calcium. Nous faisons cela au thermostat à 25°C. La précipitation n'est pas immédiate et s'amorce lentement. Après une semaine d'agitation au thermostat nous admettons que la réaction est terminée. Nous filtrons le sel formé le lavons à l'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ions Cl^- dans les eaux de lavage. La réaction est la suivante :

$$Na_2MoO_4 + CaCl_2 \longrightarrow CaMoO_4 + 2\ NaCl$$

Le sel est lavé à l'eau froide, ce qui ne présente pas d'inconvénients car il est pratiquement insoluble dans l'eau. Après lavage le sel est séché sur papier filtre et nous obtenons une poudre blanche très fine. Comme le montrent les diagrammes de Debye-Scherrer, ce séchage ne change pas la composition du sel.

Analyse du sel: 1,4533 g de sel nous ont donné :

- par dosage au $Pb(NO_3)_2$: 1,0463 g de MoO_3
- par dosage au complexon: 0,4061 g de CaO

Composition du sel: $CaMoO_4$

% calculé :	MoO_3	71,96	CaO	28,04
% trouvé :	MoO_3	71,89	CaO	27,90

Nous pouvons admettre que le sel formé est anhydre, ce qui est contraire aux travaux de F. WESTPHAL (18) qui trouve par cette méthode un hydrate à 2 H_2O.

2) Trimolybdate de calcium

Pour essayer de préparer les molybdates acides de calcium nous avons fait une étude de précipitation de ces sels en des milieux d'acidité croissante, comme l'avait fait J. BYE pour les molybdates de baryum. Nous opérons de la façon suivante :

Nous prenons 25 ml de solution 0,4 M de Na_2MoO_4 et 25 ml de solution 0,4 M de $CaCl_2$ que nous mettons en ballons de 100 ml dans lesquels nous ajoutons de 0 à 35 ml d'acide chlorhydrique normal et complétons à 100 ml par de l'eau distillée. Nous avons donc des solutions M/10 de Na_2MoO_4 et $CaCl_2$, en milieu d'acidité variable.

Soit x le rapport équivalent-g de HCl sur équivante-g de MoO_3, nous avons alors trouvé les résultats représentés sur la figure 3 et il en résulte les conclusions suivantes :

$0 < x < 0,4$: le sel formé est du molybdate neutre de calcium. La quantité de sel formé est d'ailleurs de plus en plus faible au fur et à mesure que l'acidité augmente pour être presque nulle pour $x = 0,4$.

$0,55 < x < 0,7$: le sel formé est le trimolybdate de calcium. La quantité de sel formé diminue si l'acidité augmente pour être nulle à $x = 0,7$.

$x > 0,7$: nous obtenons des produits très acides se formant très lentement (six mois) et de coloration bleue-verdâtre, due vraisemblablement à des produits de réduction de MoO_3 par l'acide

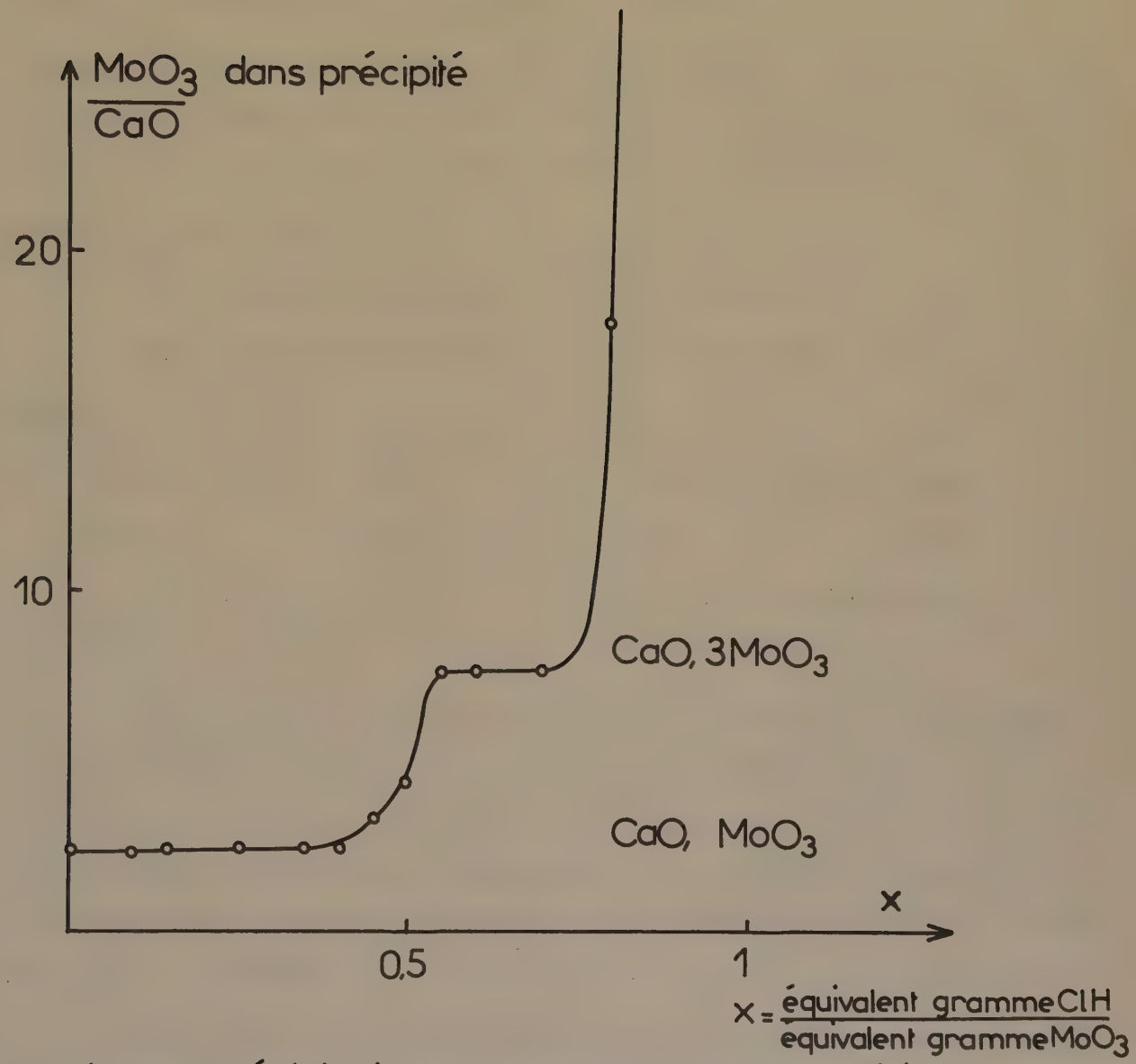


Fig:3 Précipitation des molybdates de calcium en milieu ClH de concentration variable.

Cette étude nous conduisait à deux conclusions :

- par acidification du molybdate neutre nous ne pouvons obtenir que le trimolybdate de calcium à l'exclusion d'autres sels.
- la précipitation du trimolybdate de calcium peut se faire dans un assez large domaine par rapport à la quantité stoechiométrique d'acide nécessaire pour former le trimolybdate.

Analyse du sel: 259,8 mg de produit nous ont donné :

par dosage au $Pb(NO_3)_2$: 188,2 mg de MoO_3

par dosage au complexon : 24,2 mg de CaO

Composition du sel : CaO, 3 MoO_3, 6 H_2O.

% calculé:	MoO_3	72,45	CaO 9,408	H_2O	18,14
% trouvé :		72,44	9,31		18,24

Nous n'avons pas employé cette méthode pour préparer le trimolybdate de calcium, car elle est assez longue.

Nous avions alors pensé partir de quantités stoechiométrique d'anhydride molybdique et de chaux dans de l'eau et faire la réaction à 25°C au thermostat, évaporer la solution pour recristalliser le sel. En fait nous avons obtenu un précipité contenant du molybdate neutre et de l'anhydride molybdique, l'évaporation de la solution nous ayant donné de très faibles quantités de trimolybdate de calcium.

Ceci nous a amené à conclure que le trimolybdate était plus soluble que le molybdate neutre, mais encore très peu soluble, et que de ce fait nous ne pouvions espérer le préparer en grande quantité par recristallisation, sans être obligé de traiter des volumes considérables. D'autre part l'insolubilité du molybdate neutre fait qu'en partant de MoO_3 et CaO, nous obtenions toujours $CaMoO_4$ qui n'est attaqué que très lentement par MoO_3 beaucoup plus soluble. De plus, en opérant à chaud, nous augmentons sans doute quelque peu la solubilité de MoO_3, mais, nous favorisons, surtout,

la formation du molybdate neutre et diminuons la solubilité de CaO. Nous obtenons cependant à chaud une solution plus concentrée en trimolybdate de calcium à condition de faire bouillir sous reflux pendant plusieurs heures, mais le rendement reste encore très faible.

Nous avons alors cherché une méthode de préparation plus rapide en opérant par double décomposition à partir du trimolybdate de sodium et de chlorure de calcium en solution aqueuse suivant :

$$Na_2O, 3MoO_3, 7H_2O + CaCl_2 \longrightarrow CaO, 3MoO_3, 6H_2O + 2NaCl$$

Nous préparons le trimolybdate de sodium suivant la méthode utilisée par J. BYE (1): addition d'acide chlorhydrique dans une solution concentrée aqueuse de molybdate neutre de sodium, jusqu'à virage de l'hélianthine. On a alors la réaction :

$$3\ Na_2MoO_4 + 4HCl \longrightarrow Na_2O,3MoO_3,7H_2O + 4NaCl + 4H_2O$$

La solution préparée est agitée pendant deux jours puis filtrée. Le sel précipité cristallise en fines aiguilles. Le sel est recristallisé deux fois dans l'eau puis lavé dans le minimum d'eau car il est assez soluble, enfin séché sur papier filtre.

Mode opératoire

Nous avons fait un essai, au préalable, en partant de 2,5g de trimolybdate de sodium et de 0,850 g de $CaCl_2,2H_2O$ dans 70 ml d'eau au thermostat à 25°C. Le sel précipité, lavé, et analysé nous donne bien la composition du trimolybdate de calcium à $6H_2O$.

Nous en avons alors préparé une grande quantité de la même façon mais en amorçant la réaction avec le sel préparé au thermostat, ce qui accélère la précipitation.

Nous avons pris 218 g de trimolybdate de sodium et 77 g de chlorure de calcium dissous dans 5,5l d'eau. Après deux jours d'agitation, nous avons recueilli 126 g de trimolybdate de calcium à $6H_2O$ soit un rendement de 60 % par rapport à MoO_3.

Analyse du sel :

Dans 213,7 mg de produit nous trouvons :

- par dosage au $Pb(NO_3)_2$: 154,7 mg de MoO_3
- par dosage au complexon: 19,9 mg de CaO.

Composition du sel: $CaO,3MoO_3,6H_2O$

% calculé:	MoO_3 72,45	CaO	9,408	H_2O	18,14
% trouvé :	72,39		9,31		18,29

Nous avons donc là une méthode de préparation qui permet d'avoir un sel très pur, car nous pouvons laver le sel précipité sans avoir de pertes notables, puisqu'il est très peu soluble, alors que NaCl formé et le trimolybdate de sodium sont très solubles.

3) Paramolybdate de calcium

Par analogie avec la notation prise pour les sels de cette composition, nous appellerons paramolybdate de calcium le sel de composition :

$$3CaO,\ 7MoO_3,\ 3H_2O.$$

Ce sel n'est pas, à notre connaissance, cité dans la littérature au contraire des sels correspondants de sodium, de baryum, ou de magnésium. Nous avons alors essayé de préparer le paramolybdate de calcium.

a - Préparation à partir de CaO et de MoO_3

Nous avons fait un essai dans les conditions suivantes: nous prenons 25,2 g de MoO_3 que nous mettons dans deux litres d'eau à ébullition, puis nous ajoutons petit à petit, tout en agitant, 4,7 g de CaO. L'ébullition est maintenue pendant une semaine sous reflux. Après quelques jours nous observons un précipité blanc bien formé au fond du ballon. Ce précipité est filtré et lavé.

Nous faisons un cliché de Debye-Scherrer qui nous permet d'identifier $CaMoO_4$ et MoO_3. La solution filtrée est laissée à refroidir donnant après une semaine un précipité de trimolybdate de calcium en faible quantité.

Cette méthode ne convient donc pas.

b - Préparation par double décomposition

Il est à remarquer tout d'abord, que J. BYE et G. TELLER précipitent les paramolybdates de sodium et de magnésium par addition d'alcool à des solutions aqueuses ayant la composition du paramolybdate. En effet, les paramolybdates sont très solubles dans l'eau. Nous allons donc opérer de la même façon, mais par double décomposition.

A partir du paramolybdate d'ammonium, qui est le molybdate d'ammonium du commerce, nous avons obtenu un sel contenant de l'ammoniac, très soluble dans l'eau. Une analyse rapide des eaux-mères nous a d'ailleurs montré que le calcium n'était pas entré en combinaison.

A partir du paramolybdate de sodium préparé suivant la méthode préconisée par J. BYE (molybdate neutre additionné de la quantité calculée de HNO_3) nous n'avons fait que reprécipiter ce même sel par addition d'alcool.

Nous sommes alors partis du paramolybdate de magnésium préparé suivant la méthode de G. TELLER (MoO_3 + MgO en solution aqueuse dans les proportions du paramolybdate) dans lequel nous avons ajouté la quantité stoechiométrique de chlorure de calcium, la précipitation se faisant en milieu alcoolique, en opérant comme suit: 6,130 g de paramolybdate de magnésium sont dissous dans 200 ml d'eau en présence d'un peu de molybdate neutre de magnésium pour le stabiliser; la solution est filtrée et nous y ajoutons lentement, et en agitant 40 ml de solution de chlorure de calcium 0,4 M, puis nous doublons le volume par addition d'alcool à 96°, tout en maintenant l'agitation. Une huile très dense se sépare

alors de la solution. L'agitation est maintenue 24 h après lesquelles l'huile a cristallisé en un produit blanc. Le précipité est alors filtré, lavé à l'alcool à 50 % puis à l'alcool à 96, enfin séché sur papier filtre jusqu'à disparition de l'odeur d'alcool.

REMARQUE

Pour faire l'analyse, étant donné que nous opérons par double décomposition, il faut tenir compte du fait que le sel formé peut contenir du magnésium; il faut donc doser le magnésium et le calcium dans le solide et nous avons alors opéré de la façon suivante :

- Dosage du calcium seul en opérant avec la murexide comme indicateur, en milieu NaOH (2 ml de NaOH 2 N pour 100 ml de solution).

- Dosage du calcium et du magnésium en présence de complexonate de magnésium avec le noir d'ériochrome comme indicateur, en milieu tampon ammoniacal.

La différence entre les deux dosages nous donne donc la quantité de magnésium.

Analyse du sel formé.

Dans un ballon jaugé de 100 ml, nous dissolvons 498,1 mg de sel dans le minimum d'acide chlorhydrique N après avoir neutralisé la solution par de la soude. Nous complétons alors à 100 ml par de l'eau distillée et nous trouvons :

- par dosage en présence de noir d'ériochrome: 11,25 ml de complexon M/10

- par dosage en présence de murexide : 10,50 ml de complexon M/10

- par dosage au nitrate de plomb : 369 mg de MoO_3

ce qui correspond à : CaO = 10,50 . 5,608 = 58,88 mg
MgO = 0,75 . 4,032 = 3,02 mg
MoO_3 =369,0 mg

Composition du sel : $3CaO, 7MoO_3, 10H_2O$

% calculé:	MoO_3	74,3	CaO	12,4	H_2O	13,3	
% trouvé :		74,1		11,8		13,45	MgO 0,7

Le produit contient donc des traces de MgO, mais nous ne pouvons pas considérer que nous avons à faire à un sel double, le défaut de calcium atteignant à peine 5 %.

Nous avons alors essayé de purifier le sel par dissolution dans l'eau et reprécipitation à l'alcool. Nous mettons 2 g de sel dans 100 ml d'eau et nous agitons pendant 24 h. Il restait encore au fond du récipient du solide qui paraissait très fin. Nous filtrons la solution et un diagramme Debye-Scherrer fait sur le solide nous montre que nous avons du molybdate neutre de calcium.

Deux conclusions s'imposent :

- le sel ne peut être purifié par recristallisation,
- le sel est instable en présence d'eau.

Nous verrons plus loin que, suivant la proportion d'eau, le paramolybdate de calcium se décompose:

- soit en molybdate neutre de calcium et solution
- soit en molybdate neutre et trimolybdate de calcium.

Pour purifier le sel il faut donc jouer sur un autre facteur et, d'après les lois de déplacement de l'équilibre, une solution consiste à augmenter la quantité de chlorure de calcium, autrement dit de mettre un excès de chlorure de calcium par rapport à la quantité théorique.

Nous prenons alors 100 g de paramolybdate de magnésium et 60 g de chlorure de calcium (ce qui représente le double de la quantité théorique). Nous opérons comme précédemment en amorçant la cristallisation qui est alors assez rapide (3 à 4 h). Le sel est lavé à l'alcool, séché et analysé.

Analyse du sel :

Dans 503,5 mg de sel nous trouvons :

- par dosage en présence de noir d'ériochrome: 10,53 ml de complexon M/10
- par dosage en présence de murexide : 10,13 ml de complexon M/10
- par dosage au nitrate de plomb : 341,1 mg de MoO_3

ce qui correspond à :

$CaO = 10,13 \cdot 5,608 = 56,81$ mg

$MgO = 0,4 \cdot 4,032 = 1,62$ mg

$MoO_3 = 341,1$ mg

Composition du sel: $3CaO, 7MoO_3, 17H_2O$

% calculé:	MoO_3 68	CaO 11,35	H_2O 20,65		
% trouvé :	67,75	11,28	20,67	MgO 0,3	

Nous obtenons un sel plus pur que précédemment, n'ayant un défaut de calcium que de 3 %, mais plus hydraté.

Nous faisons alors un nouvel essai de préparation en augmentant encore la quantité de $CaCl_2$. Nous prenons 40 g de paramolybdate de magnésium dissous dans 1,5 litres d'eau. La solution filtrée est additionnée de 30 g de $CaCl_2$ dissous dans le minimum d'eau (ce qui représente cinq fois plus de $CaCl_2$ que la quantité théoriquement nécessaire). Nous opérons ensuite comme précédemment par addition d'alcool à 96°. Après quelques heures l'huile a cristallisé. Le sel est lavé à l'alcool à 50° puis à 96°, séché et analysé.

Analyse du sel: dans 504,4 mg de sel nous trouvons :

- par dosage en présence de noir d'ériochrome: 10,5 ml de complexon 0,1 M f = 1,000
- par dosage en présence de murexide : 10,5 ml de complexon 0,1 M f = 1,000

Composition du sel $3CaO, 7MoO_3, 16H_2O$

% calculé:	MoO_3	68,8	CaO	11,5	H_2O 19,7
% trouvé :		68,4		11,6	19,9

Nous avons donc obtenu un sel contenant une quantité de MgO inférieure à celle pouvant être déterminée par notre méthode d'analyse, de degré d'hydratation comparable à celui du trimolybdate (deux molécules d'eau par molécule de MoO_3) et dont nous verrons plus loin l'étude de l'équilibre en solution aqueuse et les différents degrés d'hydratation par analyse thermogravimétrique. Signalons toutefois que le diagramme de Debye-Scherrer de ce sel est identique à celui préparé précédemment et contenant $17H_2O$. Le rendement de l'opération par rapport à MoO_3 introduit est de 77 %.(*)

4) Molybdates de calcium plus acides que le trimolybdate

A - Nous avons essayé de préparer en particulier le tétramolybdate de calcium.

1re préparation

Nous avons essayé la préparation préconisé par F.ULLIK(19) à partir de $CaCO_3$ et d'"acide molybdique" en excès. Rappelons que "l'acide molybdique" est obtenu par acidification d'une solution de paramolybdate d'ammonium. On obtient alors un sel à 91 % de MoO_3 et 5,6 % de NH_3 de composition proche du tétramolybdate d'ammonium.

Nous prenons 64 g "d'acide molybdique" et 10 g de $CaCO_3$ dans 2 litres d'eau portée à ébullition sous reflux. Nous maintenons l'ébullition pendant 48 h. La solution est alors filtrée et concentrée à 500 ml puis laissée à évaporer en couche mince à l'air. Nous obtenons alors un précipité très bien cristallisé, mais dont l'analyse décèle la présence de NH_3. Ce sel n'est donc pas un tétramolybdate de calcium pur.

(*) Ce sel, conservé en flacon fermé, s'est transformé après deux ans en trimolybdate de calcium identifiable au microscope (aiguilles) et molybdate neutre.

2e préparation

Nous prenons $CaMoO_4$ et HCl en quantité calculée pour avoir le tétramolybdate; nous savons que la précipitation ne se fait pas à froid, nous opérons donc à ébullition.

Nous prenons 10 g de $CaMoO_4$ dissous à ébullition dans 74,8 ml de HCl N. Nous diluons à 200 ml et filtrons l'excès de $CaMoO_4$ non dissous, quantité très faible d'ailleurs. Nous évaporons la solution à ébullition; elle se colore légèrement en vert. Nous obtenons un précipité blanc qui est filtré, lavé, séché à l'air et analysé. Nous l'appellerons sel A.

L'analyse nous donne comme rapport MoO_3/CaO la valeur 11,07. Or pour le tétramolybdate le rapport est égal à 10,26 donc le sel formé est trop acide par rapport au tétramolybdate; ceci semble dû à de l'anhydride molybdique libre qui a précipité comme nous pouvons le voir au microscope en lumière polarisée.

Le sel A est dissous dans de l'eau à ébullition, la solution est filtrée et concentrée. Cette solution est évaporée sous vide sur NaOH. Le sel formé, filtré, lavé et analysé correspond au trimolybdate de calcium, le fait est d'ailleurs confirmé par un diagramme Debye-Scherrer.

3e préparation : précipitation par l'alcool

Nous avons essayé de précipiter par l'alcool un tétramolybdate de calcium à partir de solutions de composition $4MoO_3$ pour 1CaO.

a - Nous mettons le sel A en solution dans l'eau; la solution est concentrée jusqu'à début de précipitation à chaud, filtrée, refroidie rapidement, et additionnée d'un égal volume d'alcool à 96°. Nous obtenons une huile dont nous amorçons la cristallisation avec quelques cristaux du sel A, la cristallisation est alors très rapide (15 minutes). Le sel filtré est lavé à l'alcool à 50° puis à 96° et séché jusqu'à disparition de l'odeur d'alcool.

L'analyse donne pour valeur du rapport MoO_3/CaO 7,16

Pour pallier à ces inconvénients, nous faisons alors passer un courant d'azote dans la solution, ce qui provoque une agitation continue et joue le rôle de régulateur d'ébullition. Nous évaporons alors une plus grande quantité de solution et plus rapidement, augmentant ainsi le rendement et diminuant le risque de la décomposition du sel par la chaleur.

Le sel formé est filtré, lavé à l'eau froide jusqu'à disparition des ions Cl^-, séché sur papier filtre et analysé :

Analyse du sel: dans 945 mg de sel nous trouvons :

- par dosage en présence de noir d'ériochrome: 13 ml de complexon M/10 f = 1,000
- par dosage au nitrate de plomb : 385,6 mg de molybdate de plomb.

ce qui correspond à :

CaO : 72,90 mg

MoO_3 : 755,90 mg

Composition du sel: CaO, $4MoO_3$, $5H_2O$

% calculé :	MoO_3	79,78	CaO	7,76	H_2O 12,46
% trouvé :		79,98		7,72	12,30

Le rendement de l'opération est de 55 % par rapport à MoO_3 introduit.

Il est donc possible d'obtenir le tétramolybdate de calcium; le diagramme Debye-Scherrer de ce sel nous donne un cliché différent de tous ceux obtenus jusqu'alors et en particulier sans raies correspondant à l'anhydride molybdique libre. Le sel est blanc et cristallise avec cinq molécules d'eau, alors que ULLIK obtenait un produit brun contenant neuf molécules d'eau.

B - Molybdates de calcium d'acidité supérieure au tétramolybdate.

La méthode de préparation utilisée par ULLIK pour l'octomolybdate ou par WEMPE pour le dodécamolybdate de calcium ne nous donne aucun résultat ; nous obtenons des sels fortement colorés en bleu-verdâtre, soluble dans les bases fortes (NaOH, KOH, NH_3) dont l'analyse donne de très forts pourcentages d'anhydride molybdique (jusque 100 % par rapport au produit sec); les clichés Debye-Scherrer sont inexploitables. Nous avons sans doute affaire à de l'anhydride molybdique libre qui a été réduit par l'acide chlorhydrique et la lumière. Ces sels sont mentionnés dans la littérature comme étant très instables. Enfin, nous n'avons pas observé durant l'étude du diagramme des sels de calcium d'acidité supérieure à celle du tétramolybdate.

5) Molybdates de calcium basiques

Nous ne sommes pas arrivés à mettre en évidence dans l'étude du diagramme la formation d'un molybdate basique, ceci étant dû, peut-être, à la facilité de carbonatation de la chaux, ou au fait que le molybdate neutre de calcium n'est pas attaquable par la chaux, ce qui paraît plus vraisemblable. Tous nos essais de préparation en phase aqueuse ont échoué. Une méthode de préparation en phase solide à température élevée donnerait peut-être de meilleurs résultats.

Faisons remarquer que nous avons appliqué la méthode de fusion pour former des sels acides à partir de $CaMoO_4$ et de MoO_3, mais sans résultats.

CHAPITRE III

METHODES D'ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME TERNAIRE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.

CHAPITRE III

METHODES D'ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME TERNAIRE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Pour établir le diagramme ternaire, nous allons tracer point par point les courbes de solubilité à la température de 25°C des différents molybdates de calcium. Chaque point représente la composition d'une solution en équilibre avec un solide. Pour déterminer un point, nous constituons un ensemble que nous agitons au thermostat à 25°C jusqu'à obtention de l'équilibre. Lorsque l'équilibre est établi, nous séparons par filtration la solution du solide que l'on appelle reste. Nous analysons la solution et le reste. Le reste sera identifié très souvent par diagramme de Debye-Scherrer, l'analyse, surtout en présence de deux solides, nous donnant la composition globale du ou des solides et non pas la constitution du ou des solides en équilibre. Cette méthode est d'ailleurs beaucoup plus rapide. L'analyse du solide nous permettra simplement de vérifier les résultats obtenus par le diagramme Debye-Scherrer, et d'établir la composition des solides purs.

Chaque point représentatif de la solution sera porté sur un graphique où devraient également figurer les points représentatifs des restes correspondants. Les droites solution-reste doivent alors converger vers le point représentatif du solide en équilibre, qui peut ainsi être déterminé. Dans notre cas cette méthode n'est pourtant pas applicable car, comme nous le verrons plus loin, les solubilités sont très faibles et il n'est pas possible de représenter la composition des solutions et des restes correspondants sur un même graphique; d'autre part les droites solution-reste, sont parallèles, à moins de prendre une échelle convenable, auquel cas les courbes de solubilité sont

représentées par des points, et les droites solution-reste sont alors confondues.

Il faut donc au départ réaliser des ensembles chaux-anhydride molybdique-eau. On pourrait penser qu'il suffit de mélanger les trois constituants en proportions convenables pour obtenir le mélange voulu et d'agiter assez longtemps pour atteindre l'équilibre. Nous établirons ainsi la partie du diagramme relative au molybdate neutre de calcium, car ce dernier est beaucoup moins soluble que ses constituants pris isolément. Pour les autres sels, nous préférons prendre les sels eux-mêmes, qui sont plus solubles que leurs constituants. Nous avons vu, d'autre part, que le molybdate neutre de calcium n'était pratiquement pas attaquable par l'anhydride molybdique en solution.

L'équilibre sera évidemment très long à s'établir puisque les solubilités sont très faibles :

- solubilité de MoO_3 : 0,127 % à 25°C
- solubilité de CaO : 0,120 % à 25°C
- solubilité de $CaMoO_4$: pratiquement nulle, de l'ordre de 5 mg/100 ml de solution entre 25°C et 50°C d'après KINDJAKOW (23).

Nous pourrions alors penser augmenter la solubilité des composants par chauffage de l'ensemble liquide-solide, mais alors nous favorisons la précipitation du molybdate neutre qui, comme nous l'avons déjà dit, est très difficile à attaquer par MoO_3. Une autre possibilité serait de prendre des constituants plus solubles, tel "l'acide molybdique", beaucoup plus soluble, mais il contient 5 % d'ammoniac; nous avions aussi l'anhydride molybdique hydraté à 1 ou 2 H_2O qu'il faut préparer à partir de paramolybdate d'ammonium, et nous avons craint alors la présence d'impuretés.

En résumé, de nombreux facteurs vont conditionner l'étude des équilibres solides-liquides des molybdates de calcium :

- très faibles solubilités
- durée d'agitation assez longue pour obtenir l'équilibre
- impossibilité d'attaquer le molybdate neutre par l'anhydride molybdique.

Résultats expérimentaux

Nous allons étudier les différentes branches de solubilité des molybdates de calcium, en commençant par celle du molybdate neutre, que nous avons établie en premier lieu; nous verrons ensuite la branche de solubilité relative au trimolybdate, celle relative au tétramolybdate et à l'anhydride molybdique, et enfin l'étude du paramolybdate de calcium métastable.

A - Etude de la courbe de solubilité du molybdate neutre de calcium

1 - Préparation des ensembles

Nous avons vu comment nous préparons le molybdate neutre de calcium et l'on se rappelle que nous avons trouvé un sel anhydre quelles que soient les conditions de préparation.

Nous constituons donc des ensembles, soit en milieu basique avec $CaMoO_4$ et CaO, soit en milieu acide avec $CaMoO_4$ et MoO_3 ou $CaO,3MoO_3,6H_2O$, ce dernier étant plus soluble que l'anhydride molybdique. Rappelons que les proportions respectives de ces sels mis en solutions dans 100 ml d'eau, sont calculées pour avoir la composition désirée.

2 - Obtention de l'équilibre

Les ensembles ainsi préparés sont agités en thermostat à 25°C dans des tubes en verre pyrex, à l'aide d'un agitateur en matière plastique , ceci pour éviter une attaque de l'agitateur par les solutions acides. En effet un agitateur en acier inoxydable

est rapidement attaqué par une solution d'anhydride molybdique par exemple, donnant à la solution une coloration bleue, où nous pouvons observer des produits de réduction de l'acide molybdique, du fer, du chrome, et du nickel. Il est à remarquer pourtant que pour les ensembles constitués par $CaMoO_4$ et de la chaux nous opérons en vase clos, pour éviter la carbonatation de la chaux, en agitant les solutions sur un chariot animé d'un mouvement va-et-vient assez rapide.

Pour mettre en évidence le moment à partir duquel nous avons atteint l'équilibre, nous avons deux méthodes :

a) Méthode visuelle.

Cette méthode ne peut être employée que si les solides en équilibre se présentent sous forme de cristaux nettement différentiables au microscope en lumière polarisés, tels que :

- le trimolybdate de calcium, se présentant sous forme d'aiguilles très fines, blanches, ne donnant lieu à aucun phénomène de biréfringence visible.

- l'anhydride molybdique se présentant sous forme de plaquettes birefringentes de couleurs différentes, entre nicols croisés, selon leur épaisseur.

- le molybdate neutre de calcium se présentant sous forme de cristaux trop petits pour être discernables et formant des agglomérats blancs nettement différenciés des deux sels précédents.

Mais cette méthode n'est guère valable si nous avons à faire à de la chaux et du molybdate neutre par exemple.

Il faut alors une méthode analytique.

b) Méthode analytique.

Cette méthode est plus longue que la précédente car elle nécessite une analyse de la solution.

Nous réalisons plusieurs ensembles identiques que nous agitons au thermostat à 25°C. A intervalles successifs, nous séparons le liquide du solide par filtration et nous faisons l'analyse de la solution. Nous opérons ainsi jusqu'à obtention de concentration en CaO et en MoO_3 constantes en fonction du temps.

A titre d'exemple nous donnons les résultats obtenus pour l'étude de l'équilibre de la solution 143, correspondant au point de transition $CaMoO_4$ et CaO, $3MoO_3$, $6H_2O$, dont l'ensemble était constitué par 3 g de trimolybdate à 6 H_2O, 0,30 g de molybdate neutre et 90 g d'eau.

Temps en heures	100	300	500	1000	1500	2000
% CaO	0,0215	0,0391	0,048	0,0585	0,0642	0,065
% MoO_3	0,151	0,315	0,423	0,578	0,631	0,645

Si nous représentons sur un graphique le % de CaO et celui de MoO_3 en fonction du temps, nous voyons que l'accession à l'équilibre est très longue (environ trois mois: figures 4 et 5). Nous agitons donc les solutions pendant trois mois, temps après lequel nous estimons avoir atteint l'équilibre.

3 - Analyse et résultats expérimentaux

Après obtention de l'équilibre, nous séparons le reste de la solution par filtration; pour les solutions basiques nous opérons à l'abri de CO_2, dans une enceinte fermée et purifiée par un courant d'azote. La solution et le reste dont nous avons le plus possible exprimé les eaux-mères par compression du solide sur du papier filtre, sont analysés; pour le solide nous faisons en plus un diagramme Debye-Scherrer.

a) Composition des ensembles.

On entrevoit ici la difficulté qu'il y avait à constituer

les ensembles pour avoir une composition voulue, le domaine étant très étroit, un très faible écart dans la composition des ensembles nous faisant passer d'une courbe à l'autre.

Il était également nécessaire, au départ, d'avoir des produits très purs pour constituer les ensembles, ou du moins de connaître leur composition très exactement.

Le produit de départ utilisé ici est le molybdate neutre de calcium auquel nous ajoutons soit de la chaux, soit de l'anhydride molybdique ou du trimolybdate de calcium. Nous avions d'abord préparé le molybdate neutre par MoO_3 et CaO dans de l'eau à ébullition en présence d'hélianthine pour avoir la neutralité. Ce sel ainsi préparé, mis en solution dans l'eau, nous donnait un point représentatif de la solution non situé sur la droite représentant des solutions de molybdate neutre. Ceci nous permit alors de constater que le sel ainsi préparé contenait de l'anhydride molybdique libre, en faibles quantités il est vrai.

Le sel préparé à partir du chlorure de calcium et de molybdate de sodium est plus pur, et le point représentatif de sa solution est situé sur la droite représentant les solutions de molybdate neutre de calcium. Le molybdate neutre de calcium est donc bien à solubilité congruente.

b) Composition des restes.

Etant donné les très faibles solubilités, le point représentatif de la composition des restes est très voisin de la composition du molybdate neutre, le rapport MoO_3/CaO en poids étant très voisin de 2,56.

c) Détermination de la solubilité du molybdate neutre de calcium.

Nous opérons de deux manières différentes :

- Evaporation en creuset de platine d'une quantité pesée de solution.

Essais	% CaO
175	0,119
176	0,119
177	0,120
179	0,117
180	0,119
181	0,124
183	0,127
184	0,120
185	0,122
186	0,121
187	0,118
188	0,116

Moyenne: 0,1202 %

Nous avons $\delta = \sqrt{m_2 - m^2}$

avec $$m = \frac{\Sigma \text{mesures}}{n}$$

et $$m_2 = \frac{\Sigma \text{carrés des mesures}}{n}$$

Nous trouvons alors:

$$\delta = 3.10^{-3}$$

Soit :

$$\% \text{ CaO} = 0,120 \pm 0,006$$

β) Point de transition molybdate neutre - trimolybdate de calcium, ou point B

Pour déterminer ce point de transition B, nous opérons comme précédemment avec onze essais et nous trouvons les résultats suivants:

Essais	% MoO_3	% CaO
132	0,647	0,068
133	0,652	0,070
134	0,665	0,069
142	0,717	0,071
143	0,645	0,065
144	0,684	0,068
200	0,624	0,065
201	0,640	0,066
202	0,687	0,071
203	0,655	0,067
204	0,683	0,068

Moyenne :

% MoO_3 = 0,663

% CaO = 0,068

Par un calcul identique au précédent nous trouvons :

$$\% \ CaO = 0,068 \pm 0,004 \ \%$$

$$\% \ MoO_3 = 0,663 \pm 0,044 \ \%$$

e - Allure de la courbe de solubilité du molybdate neutre.

Nous voyons que le point de transition A est situé sur l'axe des abscisses et correspond à très peu de chose près à la solubilité de la chaux à 25°C. La branche de solubilité de CaO est donc très réduite et nous ne pouvons pas la mettre en évidence. Quelle que soit la composition des ensembles chaux-molybdate neutre, même en très faibles quantités, nous retrouvons comme reste de la chaux et du molybdate neutre. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le molybdate neutre étant très peu soluble, l'addition de chaux diminue encore sa solubilité pour la rendre presque nulle si la solution est saturée en chaux. C'est d'ailleurs ce qui ressort de l'allure de la courbe de solubilité de $CaMoO_4$ en milieu basique.

Une remarque s'impose ici: au début de notre travail nous avions réalisé environ 20 ensembles pour déterminer cette portion de courbe. Les ensembles avaient été agités en thermostat sans précautions; l'ensemble était au contact de l'atmosphère, donc de CO_2. Nous avons alors obtenu dans ces ensembles des croûtes qui, à l'analyse, se sont révélées être du carbonate de calcium. Les points représentatifs de ces solutions sont situés sur la droite joignant l'origine au point représentatif du molybdate neutre, autour d'une position moyenne correspondant à :

$$0,087 \ \% \pm 0,005 \ \% \text{ de } CaO$$

$$0,204 \ \% \pm 0,05 \ \% \text{ de } MoO_3$$

composition très proche de celle d'une solution de molybdate neutre.

Nous n'avons pas là un point de transition, car nous n'avons pas trouvé d'autres points. Une interprétation possible

est celle d'une attaque du molybdate neutre par le CO_2 de l'air. La solution en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère dissout une quantité à peu près invariable de molybdate neutre. Nous avons fait une nouvelle série d'essais en vase clos, et nous avons trouvé les résultats du tableau de la page suivante.

La détermination de la courbe de solubilité de $CaMoO_4$ en milieu acide n'a pas présenté de difficultés majeures, si ce n'est aux environs du point de transition B. Nous voyons que la courbe de solubilité, représentée figure 6, est une courbe très proche de la droite représentant les solutions de tétramolybdate. Les solutions ont donc une composition voisine de celle du tétramolybdate.

Remarquons également que le solide en équilibre est le molybdate neutre de calcium anhydre et que nous n'avons jamais trouvé d'hydrates, ce qui paraît contraire aux résultats de F. WESTPHAL (18).

Essai	Composition de la solution % MoO_3	% CaO	Rayons X	Composition du reste et formule % MoO_3	% CaO
186	0	0,121	$CaMoO_4$+CaO	transition CaO-$CaMoO_4$ Point A	
174	0	0,089	$CaMoO_4$	70	27,2
189	0	0,075	-		
173	0	0,026	-		
190	0	0,022	-		
191	0,005	0,002	Solubil.congr.	70,96	27,65
				$1MoO_3$ 1CaO $0,20H_2O$	
171	0,052	0,005	$CaMoO_4$		
138	0,146	0,016	-		
170	0,173	0,016	-		
137	0,214	0,023	-		
169	0,259	0,025	-		
194	0,334	0,033	-		
197	0,400	0,041	-		
198	0,513	0,054	-		
130	0,553	0,058	-		
135	0,599	0,062	-		
200	0,624	0,065	-		
201	0,640	0,066	$CaMoO_4$ + $CaO,3MoO_3,6H_2O$	Transition $CaMoO_4$ et $CaO,3MoO_3,6H_2O$ Point B	
204	0,683	0,068	-id-	-id-	

Ce tableau de résultats nous permet de tracer la courbe de solubilité du molybdate neutre de calcium (Figure 6).

B - Etude de la courbe de solubilité du trimolybdate de calcium

1 - Préparation des ensembles

Nous préparons le trimolybdate de calcium par double décomposition entre le trimolybdate de sodium et le chlorure de calcium; nous obtenons alors un sel à 6 H_2O à la température de 25°C. Ce trimolybdate va servir à constituer les ensembles, soit en milieu basique par rapport au trimolybdate avec le molybdate neutre de calcium ou la chaux, soit en milieu acide avec l'anhydride molybdique. Rappelons que nous prenons des proportions calculées de ces sels pour obtenir le point désiré du diagramme.

2 - Obtention de l'équilibre

Les ensembles ainsi préparés sont agités au thermostat à 25°C dans des tubes en verre pyrex munis d'un agitateur en matière plastique comme pour le molybdate neutre.

Nous contrôlons l'accession à l'équilibre par la méthode visuelle, la durée d'agitation nécessaire étant variable suivant les sels de départ utilisés, la durée étant d'autant plus grande que les sels utilisés sont moins solubles. D'ailleurs nous verrons plus loin que de nombreuses solutions se sont trouvées être hors d'équilibre, en particulier pour déterminer la solubilité du trimolybdate de calcium et le point de transition trimolybdate-tétramolybdate, point que nous appellerons C. En moyenne la durée d'agitation pour obtenir l'équilibre est de l'ordre de trois mois; mais un inconvénient de cette longue durée d'agitation est le fait que les solutions se colorent en vert, sans doute sous l'action de la lumière; la sensibilité des solutions à la lumière est d'autant plus grande que ces dernières sont plus acides. Le résultat pratique est de donner des points représentatifs des solutions qui sont, d'une part hors des courbes d'équilibre, d'autre part correspondants à des pourcentages très faibles. Nous pouvons alors supposer que la réaction de dissolution rétrograde.

3 - Résultats expérimentaux

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous:

Essais N°	Composition de la solution % MoO_3	% CaO	Rayons X	Composition des ensembles	Observations
132	0,647	0,068	$CaMoO_4$+tri	CaO + tri	Transition B
133	0,652	0,070	-	-	-
134	0,665	0,070	-	-	-
143	0,645	0,065	-	$CaMoO_4$+tri	-
144	0,684	0,068	-	-	-
145	0,698	0,070	-	-	-
141	0,437	0,048	-	trimolybdate	Hors équilibre
142	0,717	0,071	-	-	Transition B
108	0,768	0,078	trimolybdate	MoO_3 + tri	
161	0,939	0,092	-	MoO_3 + CaO	
160	1,089	0,105	-	-	
159	1,141	0,110	-	-	
110	1,255	0,121	-	MoO_3 + tri	
155	1,315	0,125	-	MoO_3 + CaO	
111	1,512	0,141	-	MoO_3 + tri	
112	1,647	0,152	-	-	
113	1,835	0,167	-	-	
114	1,799	0,162	-	-	Hors équilibre
117	1,883	0,169	tri + tétra	-	Transition C
118	1,865	0,171	-	-	-

A l'aide de ces résultats nous pouvons tracer la courbe de solubilité du trimolybdate de calcium. (Figure 7).

4 - Composition des restes

Etant données les faibles solubilités que nous avons dans le cas du trimolybdate de calcium, les droites solution-reste sont pratiqement confondues. Les points représentatifs des restes sont alors très voisins de celui du trimolybdate de calcium.

5 - Solubilité du trimolybdate de calcium

Le trimolybdate de calcium n'est pas à solubilité congruente. La solution en équilibre avec ce sel a la composition du tétramolybdate et le solide en équilibre est un mélange molybdate neutre-trimolybdate. Le point représentatif se trouve au point de transition B (solution 142).

La solubilité du trimolybdate de calcium doit être très faible et pour pouvoir la déterminer il faut étudier l'évolution de la solution en fonction du temps; c'est ce que nous avons fait d'une manière détournée. En effet, nous n'avons pas étudié l'évolution en fonction du temps; nous avons constitué des ensembles de trimolybdate pur avec de très faibles quantités de CaO qui ont accéléré la mise en équilibre des ensembles. Nous obtenons alors la droite BB', représentée en pointillés sur la figure 7, droite qui est exactement dans le prolongement de la courbe de solubilité BC du trimolybdate.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous:

Essais	141	127	128	130	131	132
% MoO_3	0,437	0,496	0,535	0,553	0,579	0,647
% CaO	0,047	0,054	0,057	0,059	0,061	0,068
Ensembles	tri	tri + CaO	tri + CaO	tri + CaO	tri + CaO	tri + CaO

L'essai 132 correspond au point de transition B.

La courbe en pointillés, prolongement de BC, coupe la droite représentant les solutions de trimolybdate de calcium en un point B' qui doit être très voisin de la solubilité instantanée "vraie" du trimolybdate de calcium: sa solubilité serait alors de 0,25 %, donc très faible. Cette courbe en pointillés représente les solutions métastables de trimolybdate de calcium.

Nous pouvons imaginer l'évolution des solutions de trimolybdate de calcium comme suit : lorsque nous mettons du trimolybdate de calcium dans l'eau, la solution se sature en trimolybdate de calcium jusqu'à avoir une concentration de 0,25 %; lorsque la solution est saturée, le molybdate neutre de calcium précipite, et la solution qui n'est plus saturée et qui est acide par rapport au trimolybdate dissout ce dernier, et ainsi de suite, la solution devenant de plus en plus acide jusqu'à avoir la composition correspondant au point B, où l'on a équilibre en présence de molybdate neutre et de trimolybdate de calcium.

Nous pouvons imaginer la réaction suivante :

$$3\ CaMo_3O_{10} \longrightarrow 2CaMo_4O_{13} + CaMoO_4$$

6 - Points de transition

a) Point de transition molybdate neutre-trimolybdate de calcium.

C'est le point de transition B que nous avons calculé statistiquement et qui a pour coordonnées :

$$\% CaO = 0,068 \pm 0,004$$

$$\% MoO_3 = 0,66 \pm 0,044$$

b) Point de transition trimolybdate-tétramolybdate de calcium.

Nous appellerons ce point C. Nous déterminons également ce point par un calcul de statistique.

Nous avons obtenu deux séries de points très groupés.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant:

Essais	116	117	119	120	121	122	123	124	126
% MoO_3	1,881	1,883	1,969	1,889	1,997	1,986	2,013	1,978	1,890
% CaO	0,175	0,169	0,177	0,169	0,178	0,180	0,181	0,180	0,170

La moyenne de ces essais nous donne :

$$\% MoO_3 = 1,943$$
$$\% CaO = 0,175$$

Après calcul nous avons :

$$\% MoO_3 = 1,94 \pm 0,1 \%$$
$$\% CaO = 0,17 \pm 0,009 \%$$

7 - Allure de la courbe

La courbe de solubilité du trimolybdate de calcium est une droite de pente différente de celle du molybdate neutre, correspondant à des solutions plus acides. Alors que les solutions en équilibre avec le molybdate neutre sont représentées par une droite de pente égale à celle du tétramolybdate, les solutions en équilibre avec le trimolybdate de calcium sont représentées par une droite de pente sensiblement égale à celle d'un pentamolybdate (12,0 au lieu de 12,8).

Cette courbe de solubilité justifie la méthode de préparation du trimolybdate de calcium par ULLIK qui emploie un

excès d'anhydride molybdique par rapport à la quantité théoriquement nécessaire pour former le trimolybdate de calcium.

Remarquons que nous avons obtenu de nombreuses solutions hors d'équilibre que nous n'avons pas mentionnées dans le rableau de résultats pour ne pas le surcharger; la plupart de ces solutions sont fortement colorées en bleu-vert. L'influence de la lumière sur la réduction de MoO_3 va donc en augmentant avec la concentration et l'acidité de la solution; cette conclusion sera encore valable pour la branche de solubilité du tétramolybdate de calcium.

C - Courbe de solubilité du tétramolybdate de calcium

1 - Préparation des ensembles

Les ensembles sont préparés soit avec du trimolybdate et de l'anhydride molybdique, soit avec de la chaux et de l'anhydride, soit avec le tétramolybdate et MoO_3.

2 - Obtention de l'équilibre

Nous avons eu beaucoup de difficultés à obtenir des solutions en équilibre avec le solide, la durée d'agitation étant de l'ordre de 4 à 5 mois, et nous avions fréquemment des solutions colorées, surtout en milieu très acide . Il est à remarquer pourtant, qu'en partant de tétramolybdate, la durée d'agitation est ramené à environ trois mois et que les solutions sont à peine colorées.

3 - Résultats expérimentaux

Nous obtenons les résultats inscrits dans le tableau suivant :

Essais N°	Composition de la solution % MoO_3	% CaO	Rayons X	Observations
118	1,865	0,171	tri + tétra	Transition C
119	1,969	0,177	-	-
123	2,013	0,181	tétramolyb.	
215	2,234	0,199	-	
216	2,193	0,331		Hors équilibre
217	2,230	0,323		
219	2,310	0,205	-	
220	2,403	0,209	-	
221	2,539	0,218	-	
222	3,448	0,286	-	
223	3,626	0,3035	MoO_3	Transition D
227	3,568	0,3023	-	-

D'où la courbe d'équilibre représentée sur la figure 8.

4 - Analyse des restes

Les diagrammes Debye-Scherrer des solides sont assez flous et ne donnent guère de résultats exploitables: au point C nous avons prédominance de trimolybdate, au point D prédominance de MoO_3. Nous observons bien des raies supplémentaires dans les deux cas, mais les raies sont tellement denses que nous ne pouvons en tirer de conclusions valables, d'autre part l'analyse ne nous renseigne guère sur la nature du solide en équilibre aux points C et D.

5 - Solubilité du tétramolybdate de calcium

Le tétramolybdate de calcium n'est pas à solubilité congruente; ses solutions sont plus acides que le tétramolybdate, et nous retrouvons le même phénomène que celui observé pour le trimolybdate.

La droite CD coupe la droite représentant les solutions de tétramolybdate en un point C' qui doit correspondre à la solubilité instantanée "vraie" du tétramolybdate, ce qui correspondrait à une solubilité d'environ 1,37 %. Un essai (158) fait avec MoO_3 et CaO pour obtenir le tétramolybdate nous a donné un point voisin de C', de coordonnées :

$$\% MoO_3 = 1,133$$
$$\% CaO = 0,119$$

solution hors d'équilibre car le solide est MoO_3 + trimolybdate, alors que le point C' aurait pour coordonnées :

$$\% MoO_3 = 1,25$$
$$\% CaO = 0,122$$

Le fait que le tétramolybdate n'est pas à solubilité congruente justifie la préparation employée par ULLIK pour ce sel: il faut se placer en milieu plus acide que le tétramolybdate pour précipiter ce sel.

6 - Points de transition

a) Point de transition C.

C'est le point de transition trimolybdate-tétramolybdate que nous avons déjà déterminé par calcul statistique, et qui a pour coordonnées :

$$\% MoO_3 = 1,943 \pm 0,1 \%$$
$$\% CaO = 0,175 \pm 0,009 \%$$

b) Point de transition D.

C'est le point de transition tétramolybdate-anhydride molybdique, que nous déterminons par calcul statistique.

Nous n'avons pas eu beaucoup de solutions pour déterminer ce point D, car en fait nous n'avions pas encore préparé le

tétramolybdate de calcium pour faire les équilibres.

Les résultats sont les suivants :

Essais	222	223	224	225	226	227
% MoO_3	3,498	3,626	3,497	3,523	3,652	3,568
% CaO	0,290	0,303	0,299	0,290	0,302	0,302

Moyenne : % MoO_3 = 3,561

% CaO = 0,298

Après calcul nous trouvons :

% MoO_3 = 3,56 ± 0,13 %

% CaO = 0,298 ± 0,009 %

7 - Allure de la courbe

La courbe est une droite de pente légèrement différente de celle du trimolybdate, correspondant à une acidité plus forte des solutions. La courbe est pratiquement parallèle à la droite représentant les solutions de pentamolybdate (pente de 13,0 au lieu de 12,84). A part les essais 215 et 219 à 222, nous n'avons pas obtenu de points entre C et D: ceci est dû au fait que le domaine de stabilité du tétramolybdate est très petit, un faible écart dans les proportions respectives nous fait passer du point C au point D.

D - Courbe de solubilité de l'anhydride molybdique

1 - Préparation des ensembles

Nous avons préparé les ensembles à partir du MoO_3 et, soit de la chaux, soit des molybdates de calcium préparés. Ces ensembles sont agités en thermostat à 25°C. L'anhydride molybdique utilisé est celui du commerce RP cristallusé, pur à 99-100%.

2) Obtention de l'équilibre

L'accession à l'équilibre est contrôlée au microscope en lumière polarisée où il est facile de déceler la présence d'un sel autre que l'anhydride molybdique. La durée d'agitation est variable suivant la solubilité des produits de départ: rapide avec le trimolybdate (environ deux mois) elle l'est beaucoup moins avec le molybdate neutre ou la chaux (environ quatre mois).

3) Résultats expérimentaux

Les résultats sont donnés sur la figure 9.

4) Allure de la courbe

La courbe représentant la solubilité de MoO_3 est une droite joignant le point de transition D de coordonnées :

$$\% MoO_3 = 3,561$$
$$\% CaO = 0,298$$

au point E représentant la solubilité congruente de l'anhydride molybdique: $\% MoO_3 = 0,127$

Nous voyons que le domaine de stabilité de MoO_3 est très grand, de plus la pente de la droite (11,6) est comprise entre la pente représentant les solutions de pentamolybdate (12,85) et celle représentant les solutions de tétramolybdate (10,24); ceci rejoint les résultats trouvés par G. TELLER pour les molybdates de magnésium.

TABLEAU DE RESULTATS RELATIF L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE

Essais N°	Composition de la solution % MoO_3	% CaO	Constitution des ensembles	Rayons X	Remarques
223	3,626	0,3035	tri + MoO_3	MoO_3	Transition D
224	3,497	0,2986	-	-	-
58	3,199	0,2643	MoO_3 + $CaMoO_4$	-	
57	3,252	0,2507	-	-	Hors équilibre
54	2,925	0,2400	-	-	
106	2,574	0,195	-	-	Hors équilibre
104	2,504	0,202	-	-	
103	2,305	0,185	-	-	
229	2,210	0,1803	-	-	
230	2,160	0,1708	-	-	
101	2,050	0,162	-	-	
100	1,815	0,145	-	-	
52	1,780	0,1309	tri + MoO_3	-	Hors équilibre
51	1,535	0,120	-	-	
49	1,550	0,1114	-	-	
154	1,170	0,092	MoO_3 + CaO	-	Hors équilibre
233	1,155	0,0799	tri + MoO_3	-	
239	0,971	0,071	-	-	
153	0,700	0,0485	CaO + MoO_3	-	
152	0,127	0,00	MoO_3	-	Solubilité de MoO_3 (point E)

A partir de ces résultats nous traçons la courbe de solubilité de l'anhydride molybdique : Figure 9.

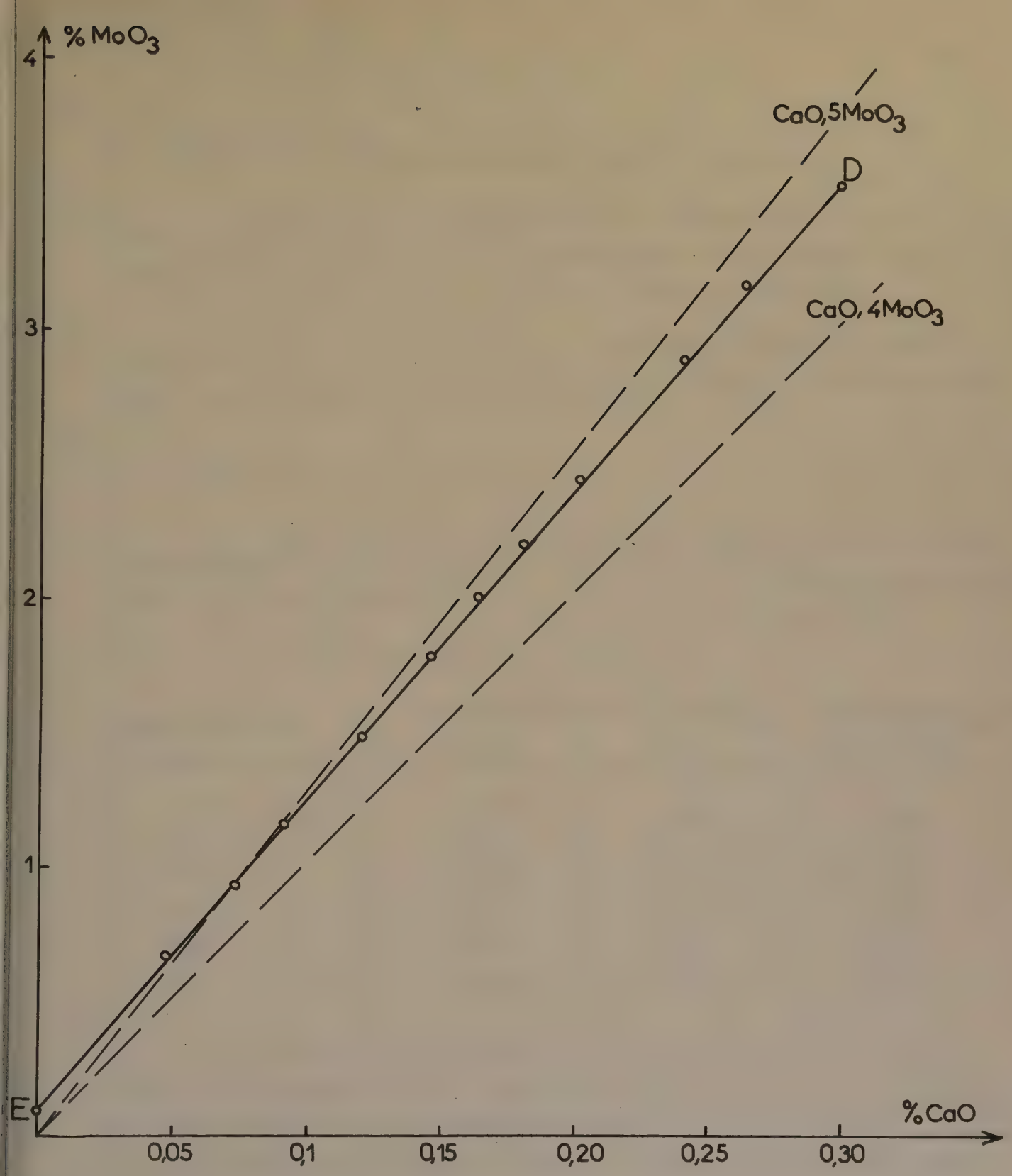


Fig:9 Courbe de solubilité de l'anhydride molybdique Solide en équilibre MoO_3.

E - Etude des solutions de paramolybdate de calcium

Nous avons vu précédemment la préparation de ce sel par double décomposition entre du paramolybdate de magnésium et du chlorure de calcium en excès, et précipitation par l'alcool.

Ce sel n'est pas stable en présence d'eau et l'étude a consisté à voir l'influence de l'eau sur l'évolution des solutions d'une part, d'autre part sur l'évolution du solide.

1) Evolution de la solution

Nous avons fait six essais identiques en mettant 2 g de paramolybdate dans 100 ml d'eau; nous filtrons la solution après des temps d'agitation variables, et déterminons sa composition.

Les résultats sont les suivants :

Temps en heures	Composition de la solution		Valeur du rapport
	% MoO_3	% CaO	MoO_3 / CaO
50	0,178	0,022	8,01
100	0,270	0,032	8,39
360	0,481	0,051	9,38
1000	0,631	0,063	9,95
1500	0,672	0,067	9,97
2000	0,683	0,0684	9,98

Si nous traçons les courbes d'évolution en fonction du temps des concentrations en anhydride molybdique et en chaux (Figure 10) nous voyons que la dissolution se fait assez rapidement au début, puis très lentement. Si nous traçons en plus la courbe % MoO_3/%CaO en fonction du temps (Figure 11), nous voyons que le rapport tend vers la valeur 10; or pour le tétramolybdate le rapport est égal à 10,24, celui du paramolybdate étant de 5,99. Nous voyons donc que la solution est plus acide que le paramolybdate, le solide évolue donc

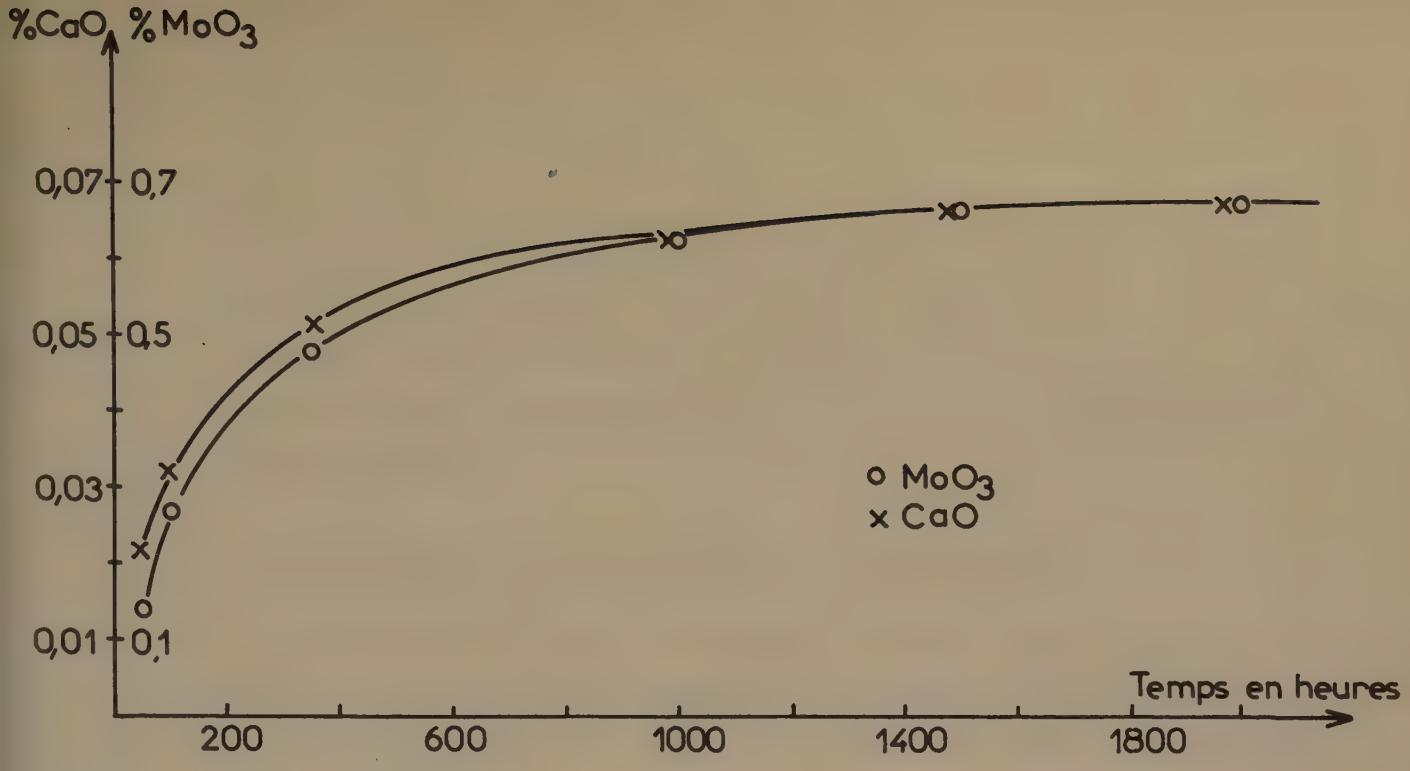


Fig:10 Evolution des solutions de paramolybdate

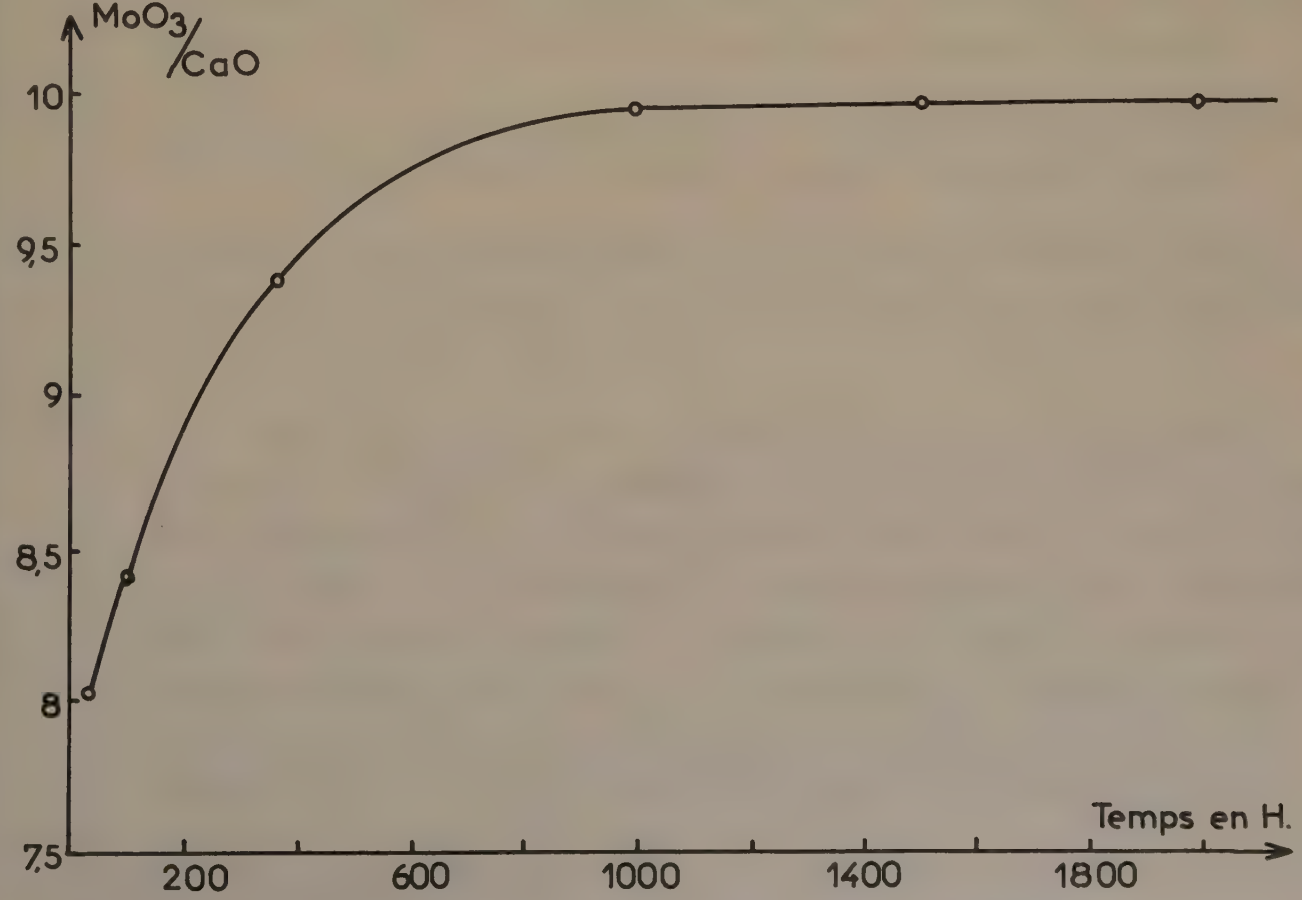


Fig:11 Evolution des solutions de paramolybdate

vers un sel moins acide que le paramolydate. Nous verrons par la suite que nous avons effectivement formation de molybdate neutre, ou de molybdate neutre et de trimolybdate. Les spectres de rayons X nous montrent la présence de ces deux sels dans le solide: nous nous trouvons en fait sur le diagramme au point de transition B.

2) Evolution en fonction de la concentration

Nous opérons de la manière suivante: dans 90 g d'eau nous mettons des quantités croissantes de paramolybdate variant de 0,2 g à 3 g et nous agitons les ensembles durant 3 mois à la température de 25°C.

Les résultats de ces essais (voir le tableau) permettent de tracer une courbe qui se trouve être identique à une partie de la courbe de solubilité du molybdate neutre de calcium.

- Pour une teneur de l'ensemble en paramolybdate comprise entre 0 et 1,33 % le solide en équilibre est le molybdate neutre.

- pour une teneur supérieure à 1,33 %, nous sommes au point de transition B, le solide en équilibre étant un mélange de molybdate neutre et de trimolybdate.

En conclusion, nous pouvons dire que le paramolybdate est un sel instable en présence d'eau, ce qui justifie sa méthode de préparation par précipitation à l'alcool, et que de plus ce sel conduit à un mélange de molybdate neutre et de trimolybdate alors que son spectre de rayons X n'a rien de commun avec ces deux sels, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Il nous a été impossible d'établir la courbe de solubilité du paramolybdate qui est vraisemblablement entièrement métastable.

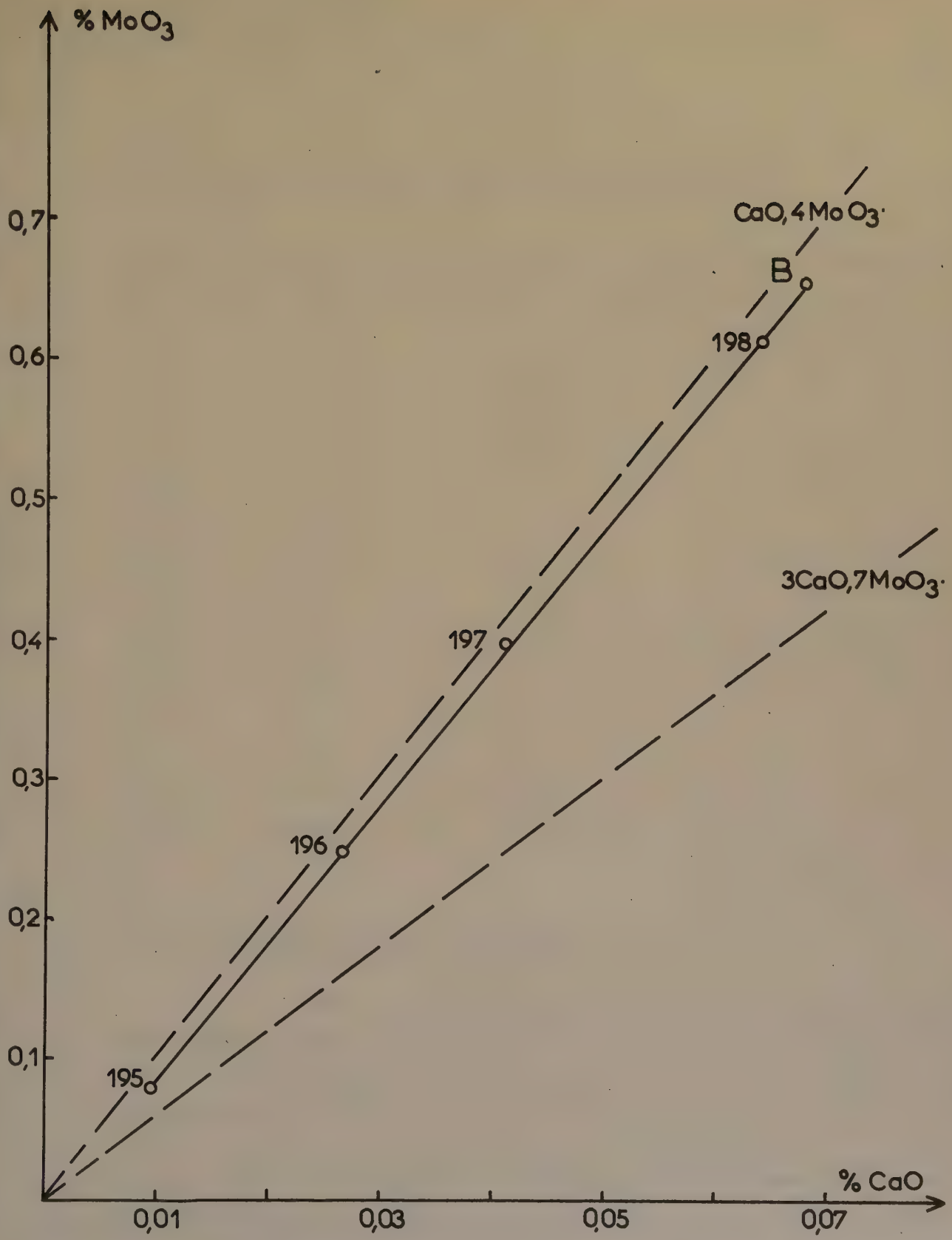


Fig: 11 bis Evolution des solutions aqueuses de paramolybdate.

Résultats relatifs aux solutions de paramolybdate

Essais N°	Composition de la solution % MoO_3	% CaO	Rayons X	Observations
195	0,081	0,0095	$CaMoO_4$	
196	0,249	0,0264	-	
197	0,400	0,0411	-	
198	0,513	0,0538	-	
199	0,617	0,0644	-	
200	0,624	0,0645	-	
201	0,640	0,0661	$CaMoO_4$+tri	Transition B
202	0,687	0,0711	-	-
203	0,655	0,0666	-	-
204	0,683	0,0684	-	-
205	0,728	0,0733	-	-

F - Allure générale du diagramme.

Nous résumons dans les deux figures 12 et 13 les résultats obtenus dans ce chapitre: la première représentant les courbes de solubilité du diagramme MoO_3, CaO, H_2O , la deuxième représentant le domaine de stabilité des solides en équilibre.

Comme le montrent les figures, le diagramme comporte quatre branches :

- la branche du molybdate neutre AB
- la branche du trimolybdate BC
- la branche du tétramolybdate CD
- la branche de l'anhydride molybdique DE.

Ce diagramme présente plusieurs particularités :

- les branches de solubilité font entre elles des angles

ou très obtus (ABC ou BCD)

ou très aigus (CDE)

- le domaine de stabilité du molybdate neutre et de l'anhydride molybdique est très grand par rapport aux deux autres

- le seul molybdate à solubilité congruente est le molybdate neutre

- les concentrations des solutions et la solubilité des sels est extrêmement faible: l'étude en a donc été délicate, une faible variation de composition pouvant provoquer le passage d'un point de transition à l'autre ou d'une branche à l'autre.

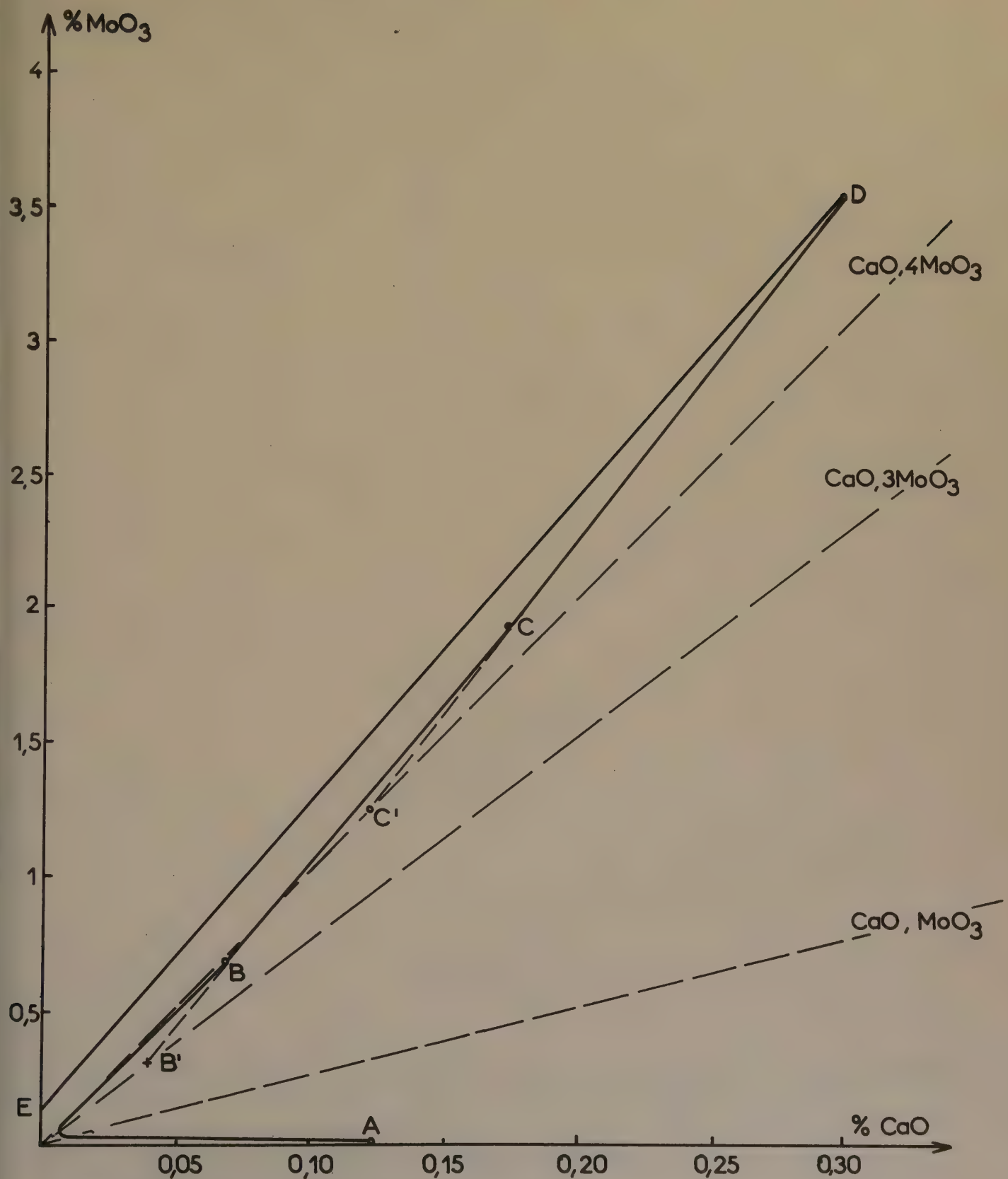


Fig: 12 Courbe de solubilité des molybdates de calcium.

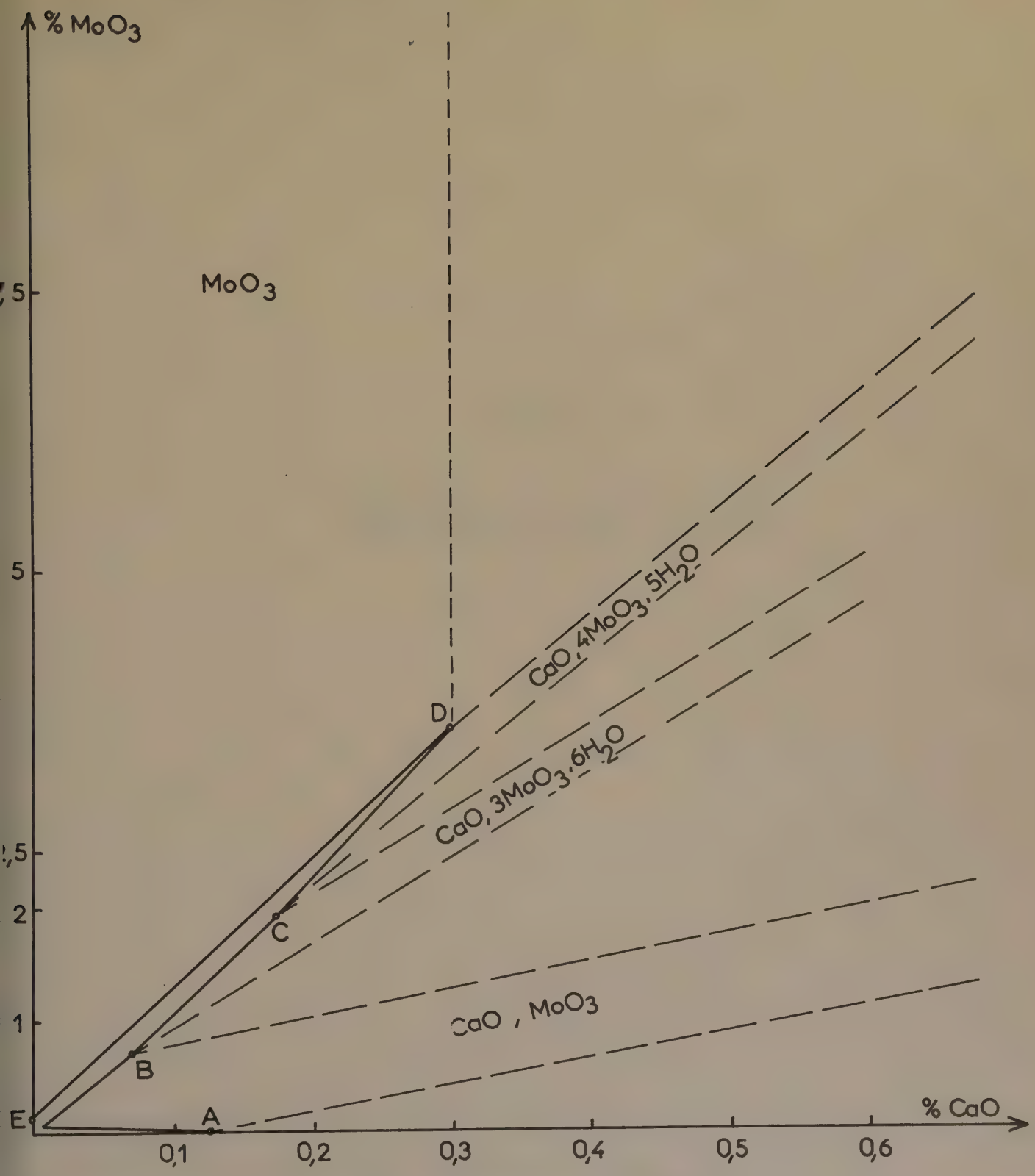


Fig:13 Solides en équilibre dans le système
x MoO_3, y CaO , z H_2O.

CHAPITRE IV

ETUDE DES SOLIDES ET DES RESTES

CHAPITRE IV

ETUDE DES SOLIDES ET DES RESTES

Pour déterminer la branche du diagramme à laquelle appartiennent les ensembles solutions-restes, il faut pouvoir analyser les restes; pour préparer les ensembles il faut également connaitre la composition de la matière première étudiée, autrement dit connaître le degré d'hydratation des molybdates purs, tels le monomolybdate, le paramolybdate, le tri ou le tétramolybdate; l'étude des restes se fera alors par spectres Debye-Scherrer, en comparant ces spectres aux spectes obtenus à partir d'un molybdate pur. L'étude revient donc à étudier les spectres des différents molybdates de calcium préparés. Pour connaître leur composition et leur degré d'hydratation nous avons l'analyse d'une part, l'étude thermogravimétrique d'autre part; il y aurait aussi la convergence des droites solutions-restes, mais nous avons vu auparavant pourquoi cette méthode n'était pas applicable ici.

Etude des spectres Debye-Scherrer des molybdates de calcium

I - Technique utilisée

Le faisceau de rayons X est produit par un tube à anticathode de cuivre, alimenté sous 38 kV et 26 mA. Une chambre multiple P.M. de WOLFF (24) associée à un monochromateur de Guinier à lame de quartz permet de sélectionner la raie K_α du cuivre.

La chambre de diffraction permet d'obtenir simultanément les spectres de quatre échantillons différents. Le temps de pose est de 4 h.

Nous avons établi les spectres de la plupart des restes

ainsi que de tous les molybdates intervenant dans notre diagramme. Pour contrôler la pureté des produits, nous avons aussi établi les spectres de $CaCO_3CaO$, $CaCl_2$, $2H_2O$, $Na_2MoO_4 2H_2O$ et Na_2O, $3MoO_3, 7H_2O$.

2 - Résultats obtenus

a) Molybdate neutre de calcium

Nous avons établi le spectre du molybdate neutre anhydre, seul molybdate neutre rencontré au cours de l'étude du diagramme. Nous avons indiqué sa méthode de préparation au début de cette étude. C'est une poudre blanche, très finement divisée, dont les cristaux sont indiscernables au microscope optique (*). Nous l'avons toutefois recristallisé dans NaCl fondu et nous avons obtenu de gros cristaux bipyramidaux qui sont très résistants mécaniquement, ayant l'aspect du verre. Nous pouvons établir directement un spectre à partir du produit fraîchement précipité, car il est assez fin. Les résultats de ce spectre, comme de tous ceux relatifs aux sels suivants seront donnés sous forme de tableaux donnant les équidistances et distances en Å, correspondant aux diverses raies observées. Pour ceci nous opérons comme suit: la distance l des raies à l'origine est mesurée en millimètres; nous divisons ces distances l par 4,02 ce qui nous donne un angle a évalué en degrés dixièmes :

$$a = \frac{l \text{ mm}}{4,02}$$

Ces tables établis par A.J. ROSE (25) pour le dépouillement des diagrammes de rayons X, donnent la correspondance entre a et d en angströms en fonction de la longueur d'onde utilisée (ici la raie K_α du cuivre). Nous caractériserons alors chaque raie par son d accompagné d'une lettre désignant son intensité: F = forte , m = moyenne , f = faible.

A remarquer que le spectre de $CaMoO_4$ est le même sur le produit précipité à 0°C ou cristallisé dans ClNa fondu.

(*) Au microscope électronique nous distinguons soit des agglomérats de particules aux formes mal définies (x 20.000) soit des cristaux de forme géométrique plus nettes.

Pour le molybdate neutre nous observons environ 31 raies:

4,752 F	2,256 m	1,690 F	1,379 m	1,242 F
3,091 F	2,088 f	1,628 m	1,348 m	1,229 f
3,065 f	1,986 m	1,583 F	1,334 m	1,197 m
2,851 m	1,926 F	1,547 F	1,328 f	1,182 m
2,610 m	1,844 F	1,432 m	1,252 f	1,161 m
2,559 f	1,719 f	1,425 m	1,249 F	1,123 m
2,283 m				

b) Paramolybdate de calcium

Nous avons vu comment ce sel était préparé. Les cristaux sont indiscernables au microscope ordinaire (*) et nous ne sommes pas arrivés à définir exactement son degré d'hydratation soit par analyse, soit pas thermogravimétrie, comme nous le verrons plus loin.

Le sel fraîchement précipité, lavé à l'alcool et séché à l'air nous donne un hydrate à environ $16H_2O$ dont voici les résultats :

10,150 F	4,250 m	2,830 F	2,100 m	1,655 f
8,080 f	3,612 f	2,767 m	2,077 m	1,635 f
7,564 F	3,578 F	2,726 F	1,941 F	1,542 m
6,810 F	3,509 F	2,648 m	1,912 f	
6,137 f	3,348 m	2,574 m	1,884 m	
5,742 f	3,316 F	2,540 f	1,831 m	
5,163 m	3,172 F	2,505 m	1,814 f	
4,691 f	3,118 F	2,333 m	1,789 f	
4,459 m	3,041 F	2,135 f	1,781 m	
4,351 m	2,896 f	2,112 F	1,662 F	

(*) mais au microscope électronique nons distinguons des plaquettes de forme rectangulaire.

Si nous prenons ce même sel et que nous le dessèchons sous vide sur NaOH nous obtenons un hydrate à 11 H_2O dont le spectres est identique à celui d'un sel à environ 10 H_2O que nous avons préparé (voir préparation du paramolybdate°.

Le spectre comporte 38 raies qui sont les suivantes :

9,600 F	3,458 m	2,610 F	1,926 f	1,683 f
9,350 F	3,393 F	2,574 f	1,884 f	1,655 m
8,075 m	3,316 F	2,530 m	1,875 f	1,583 m
7,810 m	3,104 m	2,235 m	1,848 m	1,571 m
5,355 f	3,027 m	2,135 f	1,757 m	1,491 m
4,815 f	2,851 f	2,111 m	1,719 f	1,392 m
4,753 f	2,746 m	2,076 f	1,697 f	1,353 f
3,685 f	2,676 f	1,996 F		

c) Trimolybdate de calcium

α - Trimolybdate à $6H_2O$

C'est le sel que nous avons observé lors de l'établissement du diagramme. Il se présente sous forme d'aiguilles très fines et très caractéristiques, donnant au solide l'aspect fibreux.

Son spectre comporte de nombreuses raies dont nous donnons les plus importantes et les plus nettes, car du fait de ses cristaux aciculaires, le produit, surtout humide, est très difficile à broyer; il y a donc des orientations privilégiées et le cliché présente la superposition de taches et de raies, phénomène que l'on observera aussi pour l'anhydride molybdique. Les résultats sont les suivants :

9,470 F	3,506 F	2,147 m	1,734 m	1,475 F
8,993 m	3,242 m	2,076 m	1,719 m	1,340 m
7,642 m	3,131 m	2,043 m	1,690 m	1,296 m
6,351 m	2,989 m	2,000 m	1,634 m	1,281 m
5,930 m	2,943 F	1,950 m	1,615 m	1,239 m
4,914 F	2,765 m	1,930 m	1,595 m	1,228 m
4,691 m	2,705 m	1,888 F	1,662 m	1,222 m
4,660 m	2,348 m	1,848 m	1,541 m	1,206 F
4,457 F	2,446 m	1,765 m	1,491 F	1,187 F
4,222 m	2,290 m	1,749 m		1,161 m
3,840 F				1,150 m

β - Trimolybdate à $3H_2O$

Ce trimolybdate est obtenu à partir du précédent par séchage sous vide sur NaOH, ou au four à 100°C. Ce sel se présente également sous forme d'aiguilles très fines et donne un spectre aux raies plus nombreuses et différentes du précédent; nous donnons dans le tableau ci-dessous les raies les plus importantes:

8,881 F	3,860 m	2,966 f	2,033 m	1,589 F
8,261 f	3,704 m	2,930 m	1,986 m	1,547 m
7,405 m	3,575 m	2,873 m	1,926 f	1,518 m
6,835 m	3,474 m	2,828 m	1,870 F	1,475 F
6,240 f	3,408 F	2,775 m	1,848 m	1,401 m
5,198 F	3,393 F	2,724 m	1,814 m	1,374 m
5,017 F	3,285 m	2,496 m	1,690 m	1,363 m
4,880 F	3,118 F	2,399 m	1,668 m	1,203 m
4,660 f	3,065 F	2,276 m	1,651 m	1,194 m
4,457 m	3,015 m	2,147 f	1,608 F	

- Trimolybdate à $1H_2O$.

Ce sel est obtenu par séchage au four vers 200°C. La forme des cristaux est assez mal définie, sans doute à cause de l'éclatement des cristaux lors de la déshydratation. Son spectre est assez flou et différent des deux précédents, ne laissant pas apparaître d'anhydride molybdique libre, ce qui sera le cas lors de la décomposition de cet hydrate à température plus élevée (250°C). Nous ne donnons ci-dessous que le début du spectre, les autres raies étant indiscernables :

7,893 F	3,439 f	2,746 m	2,290 m	1,907 F
6,582 m	3,316 F	2,705 m	2,129 f	1,690 f
4,984 m	3,090 m	2,574 m	1,917 F	1,682 f
3,840 m	2,954 F	2,318 m		

d) Tétramolybdate de calcium

Nous avons vu précédemment la méthode de préparation de ce sel. A la température ordinaire nous obtenons un sel à $5H_2O$ (*); l'étude thermogravimétrique laisse également apparaître un sel à 2 H_2O obtenu à partir du précédent pas chauffage au four à 110°C.

α - Spectre du sel à 5 H_2O

12,250 F	3,144 m	2,236 f	1,875 m	1,535 m
7,332 f	3,027 f	2,172 f	1,857 m	1,524 m
6,467 F	2,943 f	2,147 f	1,797 f	1,513 m
5,272 m	2,786 m	2,112 m	1,773 f	1,497 m
3,686 m	2,686 m	2,088 m	1,757 F	1,435 F
3,647 m	2,646 f	2,066 m	1,704 f	1,312 m
3,474 m	2,513 f	1,941 m	1,697 f	1,242 F
3,378 F	2,471 f	1,922 m	1,648 m	1,229 f
3,299 m	2,392 F	1,902 m	1,615 m	1,200 m
3,256 F	2,348 m	1,893 m	1,559 f	1,170 f
3,172 m	2,332 f			

(*) qui au microscopique électronique se présente sous forme de plaquettes.

β - Spectre du sel à $2H_2O$

Nous donnons ici 23 raies, le spectre étant assez flou pour les dernières raies, ayant sans doute un produit mal cristallisé, bien que porté à 114°C pendant 10 h, la constance de poids ayant été contrôlée par la thermobalance.

9,77 F	3,41 m	2,706 f	2,001 f	1,440 f
7,12 f	3,316 F	2,574 f	1,922 m	1,430 m
6,03 f	3,200 F	2,472 f	1,893 f	1,308 f
3,68 m	3,041 f	2,378 f	1,875 f	
3,58 F	3,017 m	2,135 f	1,497 m	

e) Anhydride molybdique

Le spectre de l'anhydride molybdique a été observé sur le produit commercial RP, sur les restes obtenues dans la détermination de la branche de solubilité et dans les produits de décomposition des sels autres que le molybdate neutre à haute température.

Comme nous l'avons dit précédemment, nous obtenons un spectre présentant la superposition de taches et de raies, ceci étant dû à la difficulté de broyage de certains cristaux en plaquettes.

Il est à remarquer que nous obtenons un spectre beaucoup plus net à partir de l'anhydride sublimé.

Les résultats sont donnés à la page suivante :

6,906 f	2,332 m	1,818 f	1,571 f	1,340 m
4,273 m	2,304 m	1,785 f	1,565 f	1,292 F
4,246 F	2,269 f	1,730 m	1,502 f	1,239 m
3,316 F	2,123 f	1,690 f	1,473 f	1,208 F
3,003 f	1,976 m	1,658 F	1,439 m	1,165 m
2,696 F	1,955 m	1,624 m	1,430 m	1,154 m
2,648 F	1,846 F	1,595 f	1,348 m	1,108 m
2,521 f				

Etude de la stabilité des sels par thermogravimétrie

1) Principe

a - Nous utilisons une thermobalance ADAMEL pour enregistrer en fonction de la température la déshydratation des divers sels rencontrés dans le diagramme de solubilité.

Cette méthode permet de mettre en évidence les différents hydrates d'un sel très commodément: en effet, sur la courbe de variation de poids que nous enregistrons, nous observons un palier pour chacune des étapes de la décomposition.

Il est pourtant une remarque à faire: la courbe enregistrée est une courbe "dynamique". Analysons les phénomènes qui se passent à la thermobalance: Nous élevons progressivement la température; il y a départ d'eau si la tension de dissociation de l'hydrate devient supérieure à la tension de vapeur d'eau dans l'atmosphère du four.

En fait plusieurs phénomènes vont intervenir: il y a toujours une différence entre la température de l'échantillon et

celle mesurée, c'est-à-dire celle du fond du creuset; d'autre part la décomposition se fait avec apparition d'une nouvelle phase solide, c'est donc une réaction hétérogène, dont la cinétique est conditionnée par la formation de germes de la nouvelle phase solide, ce qui peut être la cause de retards.

Il faut de plus ajouter que la surface entière du solide n'est pas en contact direct avec l'atmosphère, et la vapeur d'eau formée doit diffuser à travers l'échantillon. Il faut donc prendre un poids aussi faible que possible de l'échantillon, pas trop faible toutefois pour ne pas nuire à la précision de la méthode, ensuite une vitesse de chauffe aussi petite que possible pour se rapprocher des conditions d'équilibre.

Nous prenons des quantités de substance telles que la perte en eau soit de l'ordre de 100 mg, sans dépasser un poids de 200 mg de substance; celle-ci est finement broyée et répartie dans le creuset sans la tasser.

La vitesse de chauffe adoptée est de 25°/h. Une vitesse supérieure ne permettrait pas d'observer les différents paliers, les hydrates se décomposant alors presque simultanément.

L'opération est évidemment assez longue car nous allons jusque 300-350°C, ce qui demande environ 12 h.

b - La courbe enregistrée nous donne la perte de poids de la substance en fonction de la température; cette perte de poids est attribuée uniquement à un départ d'eau de la substance. A partir de cette courbe nous déterminons la formule des hydrates rencontrés.

Par analyse nous déterminons le rapport de l'anhydride molybdique à la chaux dans la substance, rapport qui reste invariant au cours de l'opération; en effet, le molybdate neutre est fixe. Quant aux autres sels ils se décomposent en molybdate neutre et anhydride molybdique, lequel est fixe jusqu'à 700°C; or, nous ne dépasserons pas 500°C.

La plupart des sels sont imprégnés d'eaux-mères que nous éliminons par séchage sur papier filtre, plaque poreuse, parfois lavage à l'alcool et séchage à l'air quand cela est possible (paramolybdate). La teneur en eau de la substance est alors voisine de celle du premier des hydrates que l'expérience met en évidence.

Sur la courbe nous avons en abscisse la perte de poids et en ordonnées la température. La mesure de la température se fait à l'aide d'un thermocouple et de repères sur la courbe; la mesure de la perte de poids résultant d'un étalonnage préalable à l'aide de poids marqués, étalonnage que nous faisons avant et après chaque essai.

Nous pouvons déterminer les hydrates successifs par mesure des distances entre deux paliers successifs. Le dernier palier correspond au sel anhydre dont nous connaissons exactement la composition par analyse.

2) Résultats expérimentaux

a - Molybdate neutre de calcium

Pour précipiter ce sel nous opérons à la température ordinaire de 20°C, mais des essais de précipitation ont été fait à 0°C et à des concentrations allant jusqu'à $\frac{M}{200}$. Il faut alors 24 h pour que le molybdate neutre de calcium précipite. Malgré ces essais nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'hydrates; la thermobalance nous donnant une perte de poids variable, très faible, correspondant à une valeur maximum de 0,25 molécules d'eau que nous attribuons à la présence d'eau d'adsorption.

b - Trimolybdate de calcium

Nous avons fait plusieurs essais qui nous ont permis de différencier trois hydrates; les rayons X montrent d'ailleurs que nous avons des sels différents, que l'analyse nous a permis de déterminer. Nous donnons ici deux résultats que nous avons obtenus.

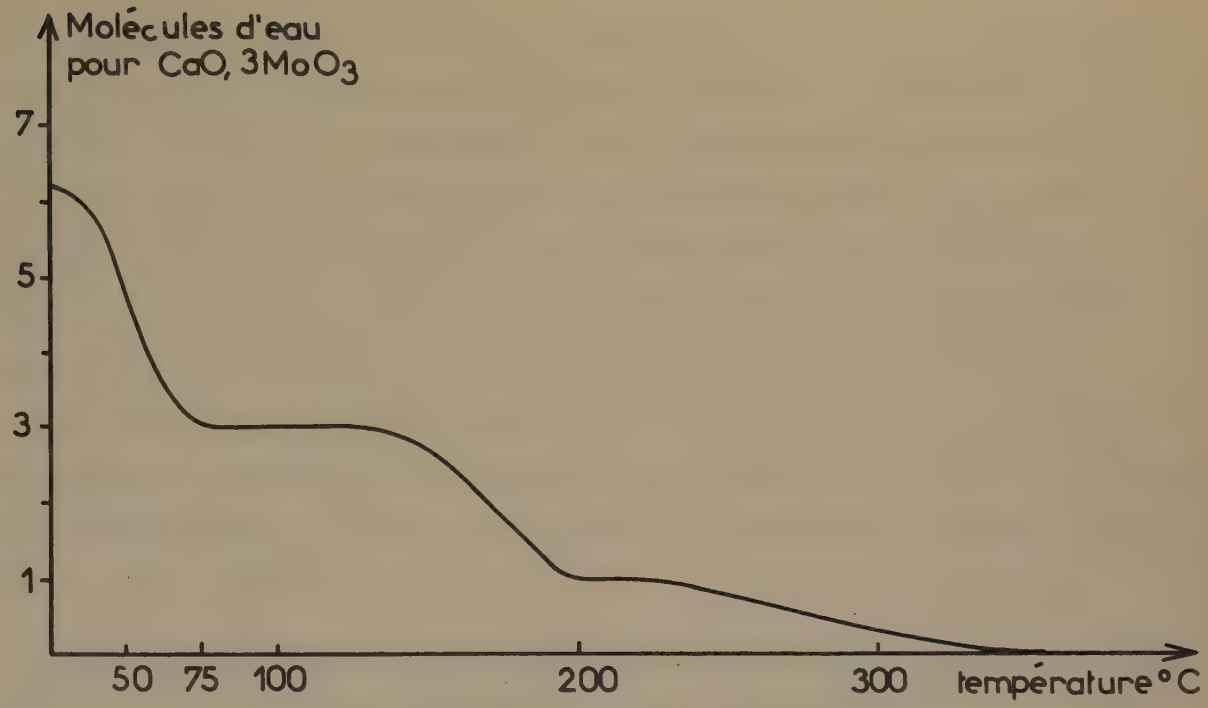


Fig:14 Trimolybdate de calcium sèché à l'air

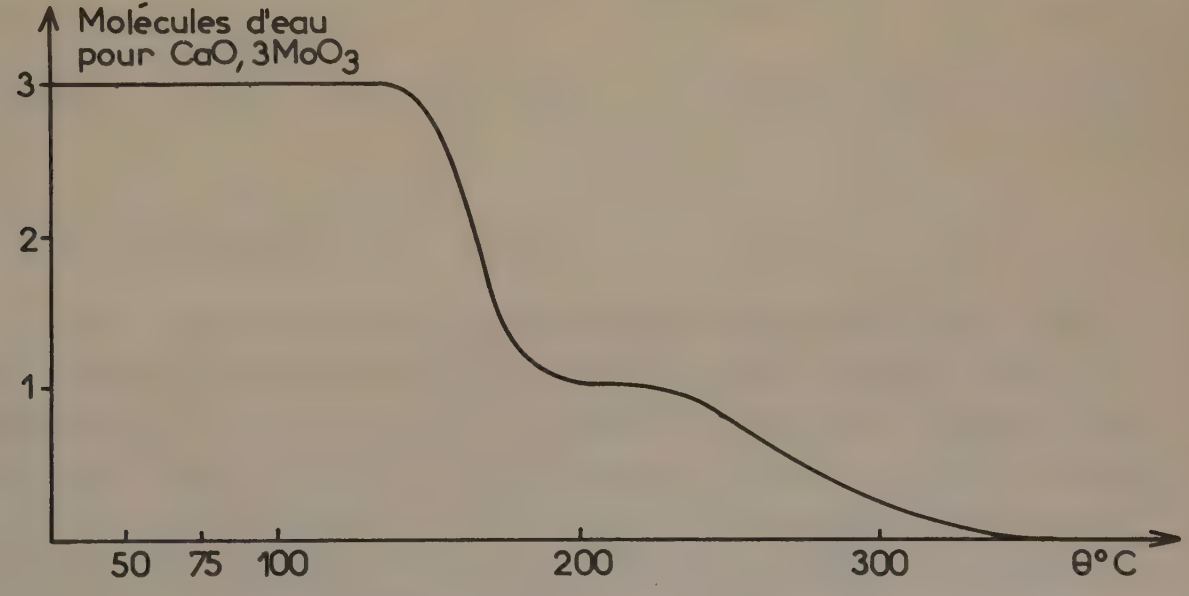


Fig:15 Trimolybdate de calcium sèché sur NaOH sous vide.

Nous observons l'hydrate à $6H_2O$ à la température ordinaire de 25°C, sel que nous avons rencontré lors de l'étude de notre diagramme. Ce sel se déshydrate très facilement en dessous de 100°C sans que l'on puisse observer un palier très net, pour donner un hydrate à $3H_2O$ beaucoup plus stable; nous obtenons également l'hydrate à $3H_2O$ après séchage sous vide sur NaOH du sel fraîchement préparé, comme peuvent le montrer, soit les rayons X, soit la figure 15. Cet hydrate se décompose lui-même à température plus élevée pour donner un hydrate à $1H_2O$, lequel se décompose ensuite pour donner du molybdate neutre et de l'anhydride molybdique, l'étude aux rayons X n'ayant pu mettre en évidence le sel anhydre.

Nous pouvons donc résumer les résultats dans le tableau suivant; les écarts de température entre deux hydrates ne pouvant constituer un domaine de stabilité absolu du fait que nous avons un phénomène dynamique.

Température		35 - 74°		140-200°		220-360°
Hydrates	$6H_2O$	$6 \longrightarrow 3$	$3H_2O$	$3 \longrightarrow 1$	$1H_2O$	$1 \longrightarrow CaMoO_4 + MoO_3$

c - Tétramolybdate de calcium

Les analyses thermogravimétriques effectuées sur ce sel font apparaître plusieurs hydrates, l'hydrate obtenu à 25°C étant celui à $5\ H_2O$; en effet le solide pressé sur papier filtre nous donne une courbe avec un changement de pente à $5H_2O$ (Figure 16) et si nous séchons le produit à l'air pendant 48 h à température ambiante, nous obtenons au départ un palier à $5H_2O$ (figure 17). Le spectre Debye-Scherrer est identique pour ces deux produits.

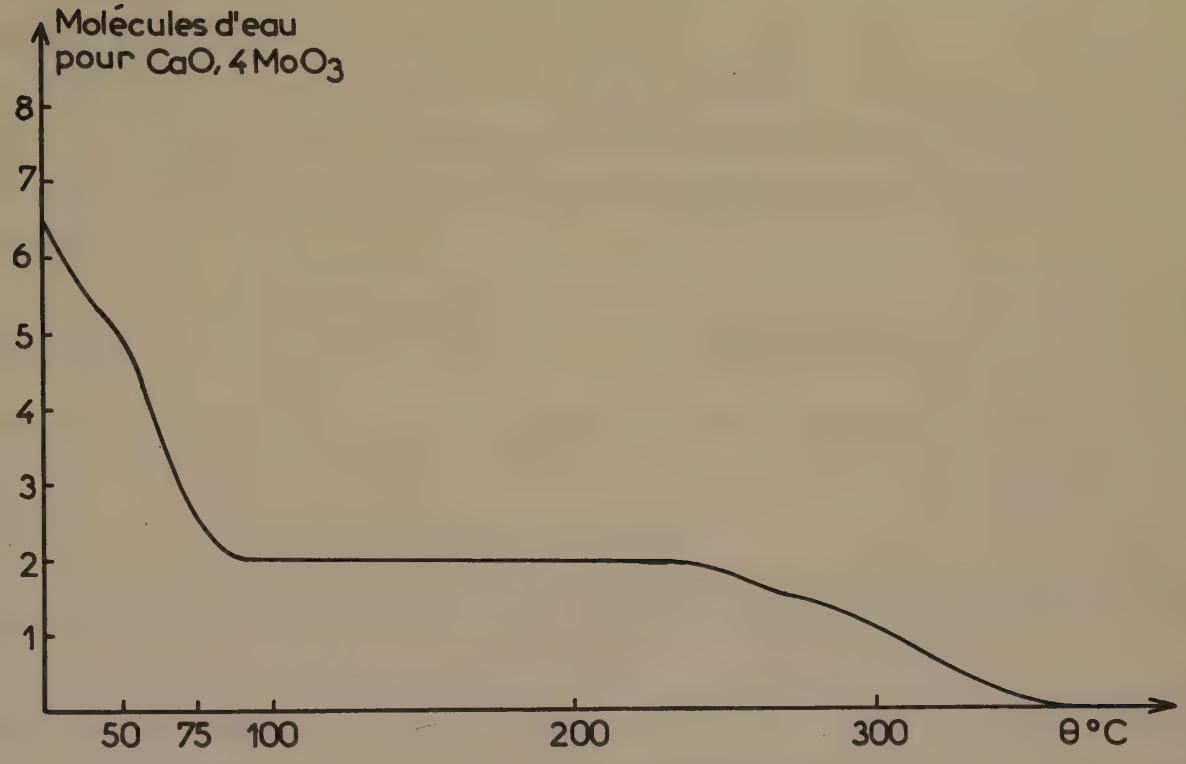


Fig:16 Tétramolybdate de calcium humide.

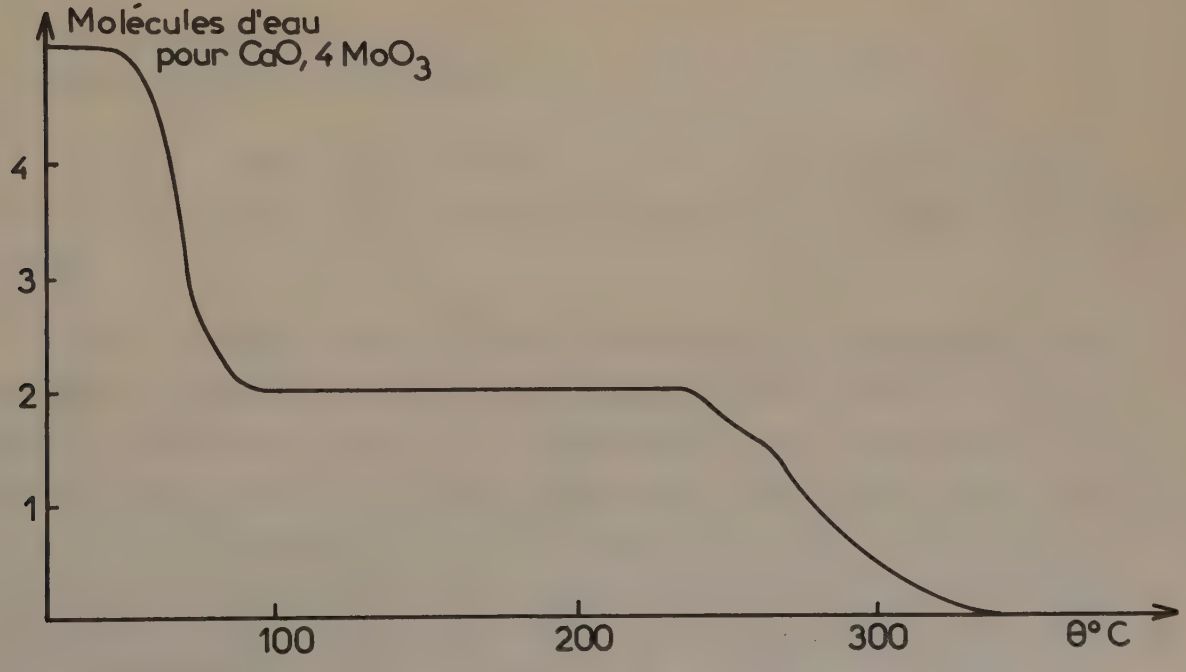


Fig:17 Tétramolybdate de calcium séché à l'air.

D'après cette courbe, nous pouvons voir qu'il existe un hydrate à $2H_2O$; cet hydrate plus stable, apparaissant à 100°C, ne se décompose qu'à 245°C; la courbe présente alors un léger palier à $1,5H_2O$, puis est régulière jusqu'au produit obtenu anhydre vers 360°C. Résumons ces résultats dans le tableau suivant :

Température	50 à 90°C		245 à 360°C	
Hydrates	$5H_2O$	$5 \longrightarrow 2$	$2H_2O$	$2 \longrightarrow$ anhydre $CuMoO_4 + MoO_3$

A 360°C nous obtenons le produit anhydre; les spectres Debye-Scherrer donnant pour résultats : $CaMoO_4 + MoO_3$.

Remarque: Le spectre Debye-Scherrer du sel supposé à $1,5H_2O$ est identique à celui de sel à $2H_2O$, et nous ne pensons pas avoir un nouvel hydrate.

d - Paramolybdate de calcium

Ce sel, comme nous l'avons vu, n'a pas un dégré d'hydratation bien défini, ceci provenant sans doute du degré de pureté du sel.

Nous avons vu que suivant sa méthode de préparation nous obtenons un hydrate à $10H_2O$ ou à $16H_2O$. Pour le sel à $10H_2O$ nous n'obtenons pas une courbe gravimétrique interprétable, la perte de poids étant continue. Rappelons d'ailleurs que ce sel n'était pas du paramolybdate absolument pur. Pour le sel à $16H_2O$, nous obtenons une courbe plus exploitable, qui met en évidence un hydrate à $11H_2O$. Remarquons que le paramolybdate desséché sous vide sur NaOH conduit à l'hydrate à $11H_2O$. La courbe est celle représentée figure 18 et 19. A partir de 300°C nous obtenons un sel anhydre qui est en fait un mélange de $CaMoO_4$ et MoO_3.

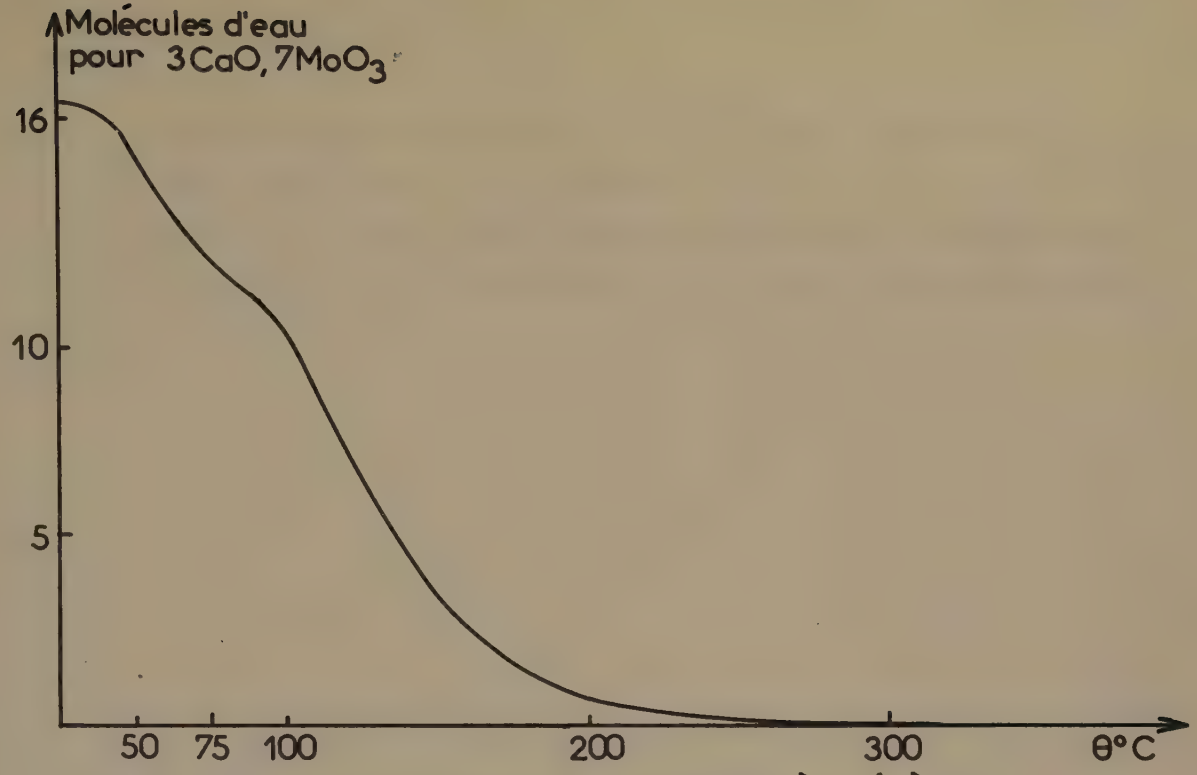


Fig:18 Paramolybdate de calcium sèché à l'air.

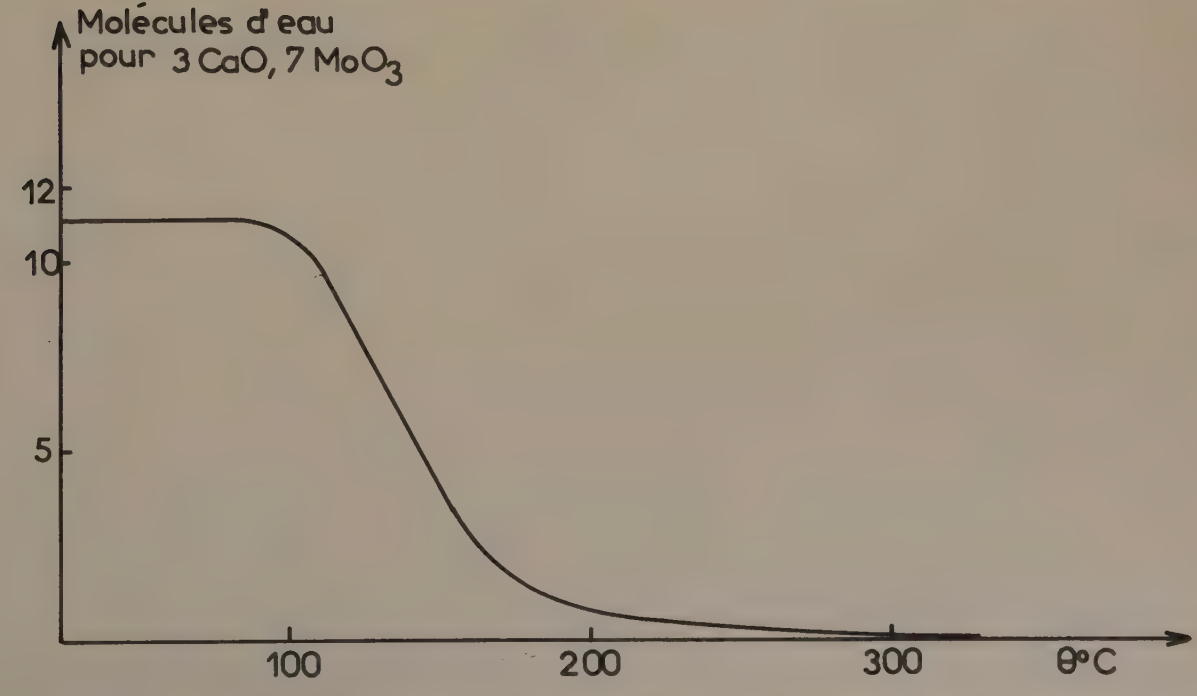


Fig:19 Paramolybdate de calcium sèché sur NaOH sous vide.

Nous pouvons admettre en fait que le degré d'hydratation de ce sel doit être très voisin de $16H_2O$, ce qui est l'ordre de grandeur du degré d'hydratation des autres molybdates de calcium (entre 1 et 2 molécules d'eau par molécules de MoO_3).

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de ces travaux, nous avons pu établir les courbes de solubilité d'un certain nombre de composés du système ternaire chaux-anhydride molybdique-eau :

- le molybdate neutre de calcium $CaMoO_4$
- le trimolybdate de calcium $CaO,3MoO_3,6H_2O$
- le tétramolybdate de calcium $CaO,4MoO_3,5H_2O$

Il faut ajouter à cela la branche relative à l'anhydride molybdique, celle relative à la chaux n'existant pratiquement pas.

Nous avons d'autre part préparé et étudié le paramolybdate de calcium qui n'intervient pas dans le diagramme des équilibres stables. Ce sel n'est pas d'ailleurs, à notre connaissance, cité dans la littérature.

L'étude des solides, utilisant principalement la diffraction des rayons X et la thermogravimétrie, nous a permis de mettre en évidence de nombreux hydrates stables; nous n'avons, par contre, pas pu mettre en évidence de molybdates neutres hydratés, ni de sels tels l'octo ou le dodécamolybdate de calcium cités dans la littérature. Il serait intéressant de pouvoir prolonger cette étude dans le domaine des sels très acides.

BIBLIOGRAPHIE

1) J. BYE - Ann. Chim. 1945, 463

2) G. TELLER - Bull. Soc. Chim. 1959, 1531

3) M.J. WEILL - Bull. Soc. Chim. 1960, 1130

4) T.M. CHATARD - Bull. Soc. Chim. (1871) 16, 94

5) F. VAN DYKE-CRUSER et E.H. MILLER - J. Am. Soc. (1904)26,676

6) H. BREARLEY et F. IBBOTSON - Chem. N. (1900), 81, 269

7) P. SOUCHAY et L. GUISE - J.Chim. Phys. (1957), 54, 691

8) R.L. PECSOK et R.M. PARKHURST - Analyt. Chemistry (1955),272, 1920

9) G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN et F. BANGERTER - Helv. Chim. Acta (1946), 29, 811

10) G. SCHWARZENBACH et W. BIEDERMANN - Chimie (1948), 2, 56

11) E.M. DISKANT, Analyt. Chemistry (1952), 24, 1856

12) H. FLASCHKA et F. SADEK - Zeitschr. f. Anal. Chemie (1957), 156, 23

13) ZLOTOWSKI et KOLTHOFF - J. Phys. Chem. (1945), 49, 386-405

14) F. ULLIK - Lieb. Ann. (1867), 144, 338

15) E.M. SMITH et R.H. BRADBURY - Ber.(1891), 24, 2932

16) G. TAMMANN et F. WESTERHOLD - Z.Anorg. Chem. (1925),149, 39

17) F. ZAMBONINI - Z. Kryst. (1923), 58, 247

18) F. WESTPHAL - Dissert. Berlin (1895), S.48

19) F. ULLIK - Ber. Wien. Akad. (1867),55,11,789, et Lieb. Ann. (1867), 144, 231

20) F. ULLIK - Ber. Wien. Akad. (1867),55,II,797-807, et Lieb. Ann. (1867), 144, 327-338

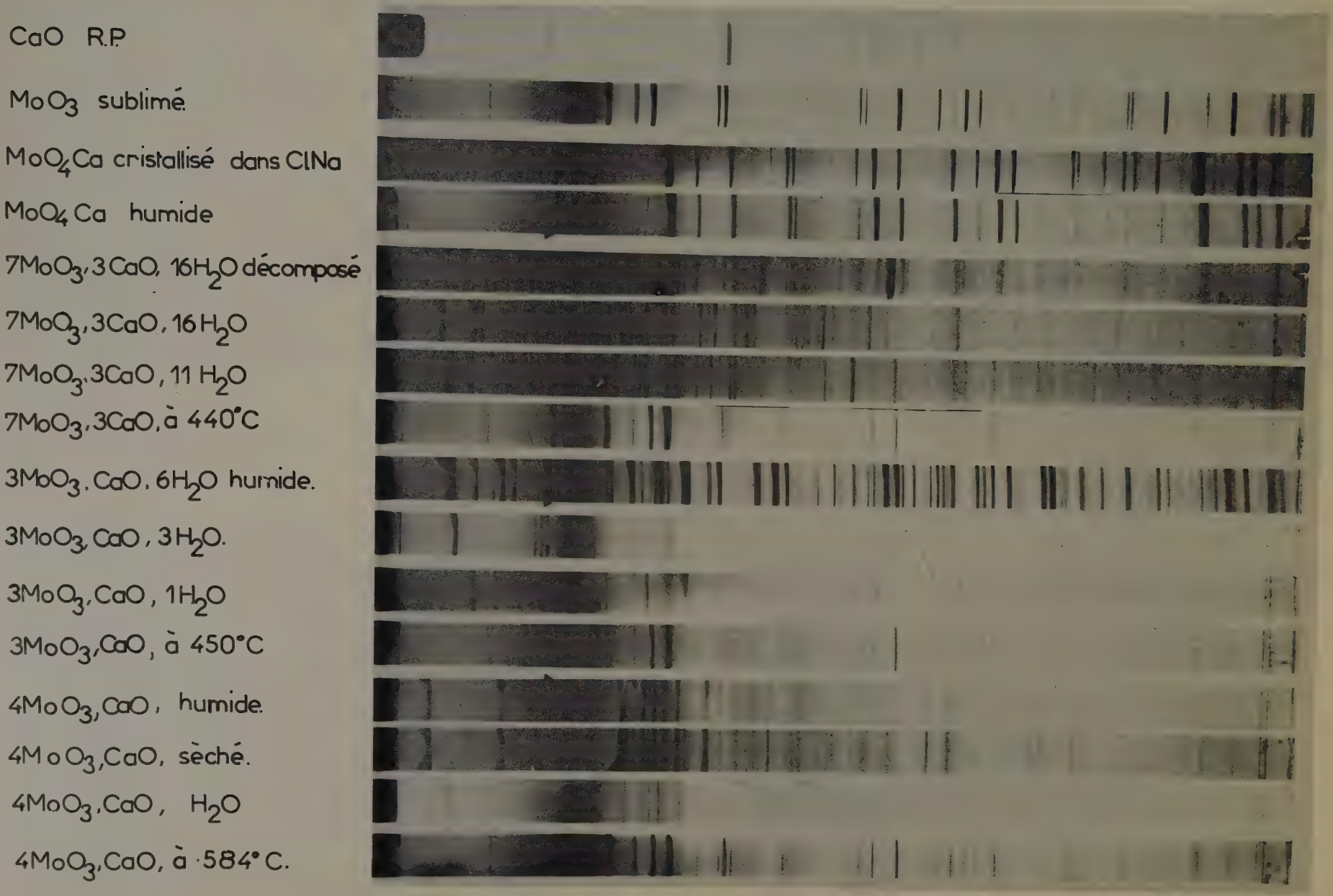
21) A. ROSENHEIM et J. FELIX - Z. Anorg. Ch. (1913), 79, 293

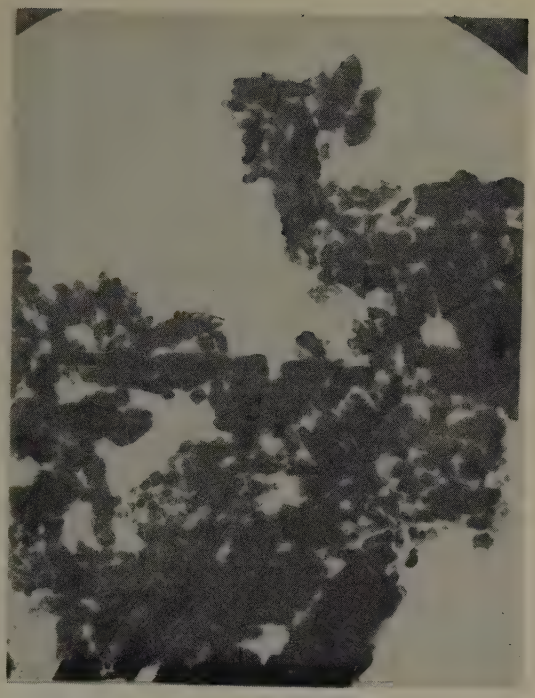
22) G. WEMPE - Z. Anorg. Ch. (1912), 78, 319.
Dissert. München, T.H. (1911), 5.56

23) KINDJAKOW - Redkie Metally, (1934), 3, N° 4, 5.48

24) P.M. de WOLFF - Acta Cryst. (1948), 1, 207-211

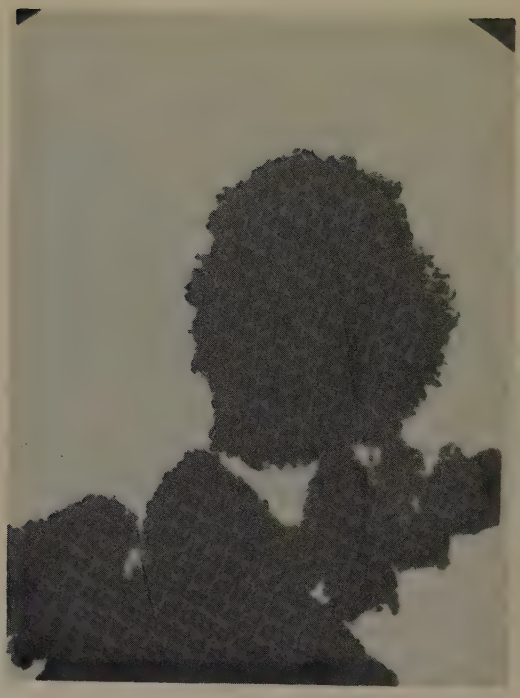
25) A.J. ROSE - Tables et Abaques, C.N.R.S. Paris 1957.


CaO R.P
MoO_3 sublimé
MoO_4Ca cristallisé dans ClNa
MoO_4Ca humide
$7MoO_3, 3CaO, 16H_2O$ décomposé
$7MoO_3, 3CaO, 16H_2O$
$7MoO_3, 3CaO, 11H_2O$
$7MoO_3, 3CaO$, à 440°C
$3MoO_3, CaO, 6H_2O$ humide.
$3MoO_3, CaO, 3H_2O$.
$3MoO_3, CaO, 1H_2O$
$3MoO_3, CaO$, à 450°C
$4MoO_3, CaO$, humide.
$4MoO_3, CaO$, séché.
$4MoO_3, CaO, H_2O$
$4MoO_3, CaO$, à 584° C.



MoO_4 Ca ×40000

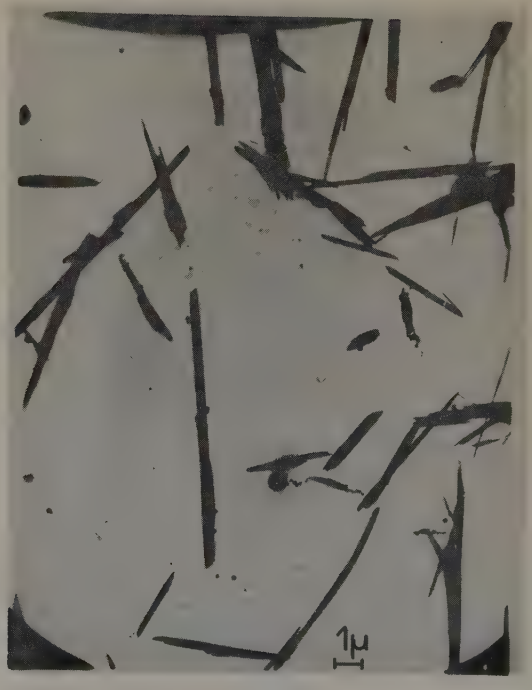
1μ



MoO_4 Ca ×20000

1μ

MoO_3 3CaO $6H_2O$ ×8000



MoO_3, 3CaO, $6H_2O$ ×2600

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - LES METHODES DE DOSAGE	
I - Méthode de dosage de MoO_3	3
- Dosage par gravimétrie	4
- Dosage par polarographie	11
II - Méthode de dosage de CaO	18
CHAPITRE II - LES MOLYBDATES DE CALCIUM	
I - Molybdates de calcium cités dans la littérature	23
II - Molybdates de calcium préparés	26
- Molybdate neutre	26
- Trimolybdate	28
- Paramolybdate	32
- Tétramolybdate	37
CHAPITRE III - METHODES D'ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME TERNAIRE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX	42
I - Méthode d'établissement du diagramme ternaire	42
II - Résultats expérimentaux	44
- Branche de solubilité du molybdate neutre de calcium	44
- Branche de solubilité du trimolybdate de calcium	55
- Branche de solubilité du tétramolybdate de calcium	61
- Branche de solubilité de l'anhydride molybdique	65
- Etude du paramolybdate de calcium	69

Page

CHAPITRE IV - ETUDE DES SOLIDES ET DES RESTES

- Spectre Debye-Scherrer des molybdates de calcium 76

- Analyse thermogravimétrique des molybdates de calcium 83

CONCLUSION 92

BIBLIOGRAPHIE 93

==========

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde thèse :

METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUE D'ETUDE DES ISOPOLYACIDES

Strasbourg, le 22 Juin 1963
Le Président de Thèse

Jean BYE

Vu,
Strasbourg, le 22 Juin 1963
LE DOYEN,

G. MILLOT

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 25 Juin 1963
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université

J.F. ANGELLOZ